



LUCAS MACHADO GAIO

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E USO DE DOLOMITA
MINERAL COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA REAÇÃO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE FRITURA**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Grace Ferreira Ghesti

BRASÍLIA - DF

2014



UnB - Universidade de Brasília
Instituto de Química - Laboratório de Catálise



PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E USO DE DOLOMITA MINERAL COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE FRITURA

Lucas Machado Gaio

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Químicas e Biológicas.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Grace Ferreira Ghesti

Brasília - DF

2014

*A minha amada esposa Nancy Luiza F.
Rosa pela compreensão, ajuda e amor
incondicional. Obrigado por estar
sempre ao meu lado!*

*“Na Natureza nada se cria, nada se
perde, tudo se transforma.”*

Antoine Laurent de Lavoisier

AGRADECIMENTOS

A minha família, em primeiro lugar, agradeço pela compreensão e apoio em mais essa etapa da minha vida.

Em especial, agradeço a minha orientadora, Grace Ferreira Ghesti, pela paciência, dedicação, motivação e pelos valiosos ensinamentos fornecidos dia a dia.

A toda a família LabCat, um especial obrigado pelo tempo que passamos juntos no laboratório, pelos momentos de descontração, pelos conhecimentos compartilhados. Aos grandes amigos (Ana Elisa, Danillo, Elon, Jonas, Julia, Liana, Luciana, Nadia e Sheila) que conquistei em especial aos professores Sílvia, Zeca, Julio, Patrícia e Andréia, obrigado pelo apoio técnico e pelos valiosos ensinamentos.

Aos amigos conquistados ao longo dessa jornada na FGA/UnB e no projeto BioGama, sobretudo aos professores Rudi, Yovanka, Juliana e Josiane pelos projetos e momentos maravilhosos e inesquecíveis.

Agradeço incondicionalmente a minha esposa e parceira Nancy Luiza por estar sempre ao meu lado, aos meus pais M^a Lourdes e Pedro Gaio e meu irmão Daniel pelos incentivos, orientações e companheirismo. A toda a minha família, em especial a minha vó Gasparina, pelo exemplo e carinho.

Aos amigos de longas datas agradeço pela compreensão e suporte sempre que precisei.

Aos professores e funcionários do IQ, a CEPES pelo incentivo financeiro através da bolsa e ao DPP/UnB.

E finalmente agradeço a todos não citados que de alguma forma contribuíram para a minha formação.

Obrigado companheirada!

Lucas M. Gaio,
Janeiro de 2014.

RESUMO

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser produzido a partir de gorduras ou óleos de origem animal ou vegetal. Este biocombustível pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores automotivos ou estacionários. Por essas características, o biodiesel vem sendo um grande vetor de redução das emissões de diversos poluentes e no combate ao efeito estufa. Além disso, colabora para uma maior diversificação da matriz energética brasileira, que já é exemplo mundial na utilização de energias renováveis. Este trabalho reporta a preparação, caracterização e o uso da dolomita como catalisador heterogêneo em reação de transesterificação com óleo usado de fritura a fim de produzir biodiesel de 2ª geração. O óleo coletado foi fornecido pelo projeto ambiental na cidade do Gama-DF, Projeto BioGama. Segundo a literatura, a dolomita apresenta resultados positivos como catalisador na reação de transesterificação. Neste trabalho, o objetivo foi estudar as condições de tratamento do catalisador, tais como, temperatura de calcinação e impregnação de outras espécies; e as condições reacionais, tais como temperatura, tempo reacional, quantidade de catalisador e razões molares dos reagentes. Estas diferentes condições visam as melhores taxas de conversão de metil ésteres e reuso do catalisador. Foi possível realizar três ciclos catalíticos na melhor condição reacional com 100% de conversão: dolomita calcinada a 900 °C, 1 h de reação a 60 °C, razão molar 1:6 (óleo/metanol) e 2% de catalisador (m/m). Foi possível também observar que a taxa de conversão está diretamente relacionada ao conteúdo de CaO no catalisador, o qual apresentou lixiviação ao longo dos ciclos. A fim de reduzir esta lixiviação, foram impregnados espécies de ferro, cobre, níquel e cério à dolomita, porém a perda de espécies de cálcio permaneceu inalterada, não trazendo benefícios para o processo. Sendo assim, o trabalho evidenciou positivamente o uso da dolomita como catalisador na produção de biodiesel priorizando processos mais limpos, econômicos e com altas taxas de conversão de ésteres.

ABSTRACT

Biodiesel is a biodegradable fuel derived from renewable sources that can be produced from animal or vegetable fat or oil. This biofuel can totally or partly replace diesel oil in automotive or stationary engines. Because of these characteristics, biodiesel has been a major vector in addition reduce emissions of various pollutants and combat global warming. Besides, it helps to diversify the Brazilian energy matrix, which is already a world example in the use of renewable energies. This study reports the preparation, characterization and use of dolomite as heterogeneous catalyst in the transesterification of used frying oil to produce biodiesel of 2nd generation. The oil collected was provided by an environmental project from the city of Gama - DF called BioGama Project. Dolomite has already shown positive results as a catalyst at the transesterification reaction, according to the literature. In this study, the objective was to analyze the treatment conditions of the catalyst, such as calcination temperature and impregnation of other species, and the reaction conditions such as temperature, reaction time, amount of catalyzer and molar ratios of reagents, aiming better conversion rates of methyl esters and the reuse of the catalyzer. It was possible to observe three catalytic cycles with the dolomite calcined at 900 °C, at the best reaction condition, 1 hour reaction at 60 °C, 1:6 molar ratio (oil/methanol) with 2% of catalyst (w/w) showing 100% of conversion . It was also observed that the conversion rate was directly related to the content of CaO in the catalyst, which showed leaching throughout the cycles. In order to reduce this leaching, iron, copper, nickel and cerium species were impregnated an dolomite. However, the loss of calcium species remained unchanged and did not provide benefits for the process. Thus, this study demonstrated the positive use of dolomite as a catalyst in the production of biodiesel in a way that prioritize cleaner, economical and high rate conversion processes to produce esters.

ÍNDICE

CAPA

Folha de rosto -----	i
Dedicatória -----	ii
Folha de citação-----	iii
Agradecimentos -----	iv
Resumo -----	v
Abstract -----	vi
Sumário -----	vii
Lista de abreviaturas e acrônimos -----	ix
Lista de tabelas -----	x
Lista de figuras-----	xi

1. INTRODUÇÃO ----- 2

1.1. Programas para produção de biodiesel -----	4
1.1.1. Programa nacional de produção de biodiesel (PNPB) -----	5
1.2. O uso do óleo fritura -----	7
1.2.1. Programa BioGama -----	9
1.3. Produção de biodiesel -----	11
1.3.1. Catalisadores usados na produção do biodiesel -----	13
1.3.1.1. Catálise heterogênea -----	15
1.3.1.1.1. Catalisadores heterogêneos básicos -----	16
1.3.1.1.2. Dolomita -----	18

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais -----	23
2.2. Tratamento do óleo -----	23
2.2.1. Índice de acidez -----	23
2.3. Preparação do catalisador -----	24
2.4. Caracterização do catalisador -----	25
2.4.1. Análise elementar (CHN) -----	25
2.4.2. Difração de raios-X (DRX) -----	25
2.4.3. Adsorção de CO ₂ -----	25

2.4.4. Análise textural -----	26
2.4.5. Análise térmica -----	27
2.4.6. Medidas de Infravermelho (FTIR) -----	27
2.5. Ensaio Catalítico -----	27
 3. RESULTADOS E DISCUSSÃOS	
3.1. Caracterização do óleo coletado pelo projeto Biogama. -----	31
3.2. Caracterização da dolomita -----	32
3.2.1. Análise elementar (CHN e FRX/EDX) -----	32
3.2.2. Difração de raios X -----	34
3.2.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) -----	35
3.2.4. Análise textural -----	36
3.2.5. Adsorção de CO ₂ -----	36
3.2.6. Análises térmicas (TG/DTG/DTA) -----	37
3.3. Atividade catalítica -----	39
 4. CONCLUSÃO -----	54
5. REFERÊNCIAS -----	56
 ANEXOS -----	61

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AGLs - Ácidos graxos livres

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CAESB - Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal

CHN - Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

Dol - Dolomita calcinada a 900 °C

Dolmod - Dolomita calcinada a 900 °C impregnada com óxido de ferro

DolmodCe - Dolomita calcinada a 900 °C impregnada com óxido de ferro e
óxido de cério

DolmodCu - Dolomita calcinada a 900 °C impregnada com óxido de ferro e
óxido de cobre

DolmodNi - Dolomita calcinada a 900 °C impregnada com óxido de ferro e
óxido de níquel

DRX - difração de raios X

FRX/EDX - Fluorescência de raios X por energia dispersiva

EtOH - Etanol

FGA-UnB - Universidade de Brasília – Faculdade do Gama

FTIR - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

GDF - Governo do Distrito Federal

GT - Grupo de Trabalho Interministerial

IBRAM - Instituto Brasília Ambiental

MDA Ministério do Desenvolvimento Agrário

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

PNPB - Programa Nacional de Produção de Biodiesel

PRONAF - Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar

RMN - Ressonância magnética nuclear

Rpm - Rotação por minuto

SAF - Secretaria de Agricultura Familiar

TG - Análise termogravimetria

DTG – termogravimetria derivada

DTA – Termogravimetria diferencial

Lista de Tabelas

Tabela 1: Estrutura química do triglicerídeo e dos AGLs mais comuns. -----	8
Tabela 2: Métodos de produção de biodiesel. -----	11
Tabela 3: Comparação entre catalise heterogênea e homogênea para a produção de biodiesel. -----	13
Tabela 4: Características das catálises ácidas e básicas. -----	16
Tabela 5: Dados da análise volumétrica e índice de acidez. -----	32
Tabela 6: Composição química elementar da dolomita comercial por FRX/EDX e CHN. -----	33
Tabela 7: Análise de fluorescência de raio X por energia dispersiva (FRX/EDX) da dolomita após tratamento térmico. -----	33
Tabela 8: Propriedades texturais da dolomita calcinados a 900 °C. -----	36
Tabela 9: Quantidade de CO ₂ adsorvida pelo catalisador calcinado a diferentes temperaturas. -----	37
Tabela 10: Taxas de conversão de metil éster com dolomitas calcinadas a diferentes temperaturas. -----	39
Tabela 11: Taxa de conversão utilizando dolomita calcinada a 900 °C como catalisador. -----	40
Tabela 12: Principais diferenças entre etanol e metanol. -----	41
Tabela 13: Quantidade de CO ₂ adsorvida pelo catalisador calcinado após cada ciclo reacional. -----	49
Tabela 14: Características texturais dos catalisadores. -----	51
Tabela 15: Taxa de conversão de ésteres com dolomias modificadas. -----	51

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura química do éster de etila. -----	3
Figura 2: Projeção e operacionalização da estratégia social do PNPB desenvolvida pelo MDA. -----	6
Figura 3: Participação regional no total de aquisições da agricultura familiar em reais (2010). -----	7
Figura 4: Material de divulgação dos malefícios causados pelo descarte incorreto do óleo e do projeto em bares, restaurantes e escolas. --	10
Figura 5: Reação de transesterificação. -----	12
Figura 6: Estrutura química da dolomita mineral. -----	19
Figura 7: Esquema do reator de vidro construído no laboratório para análise de adsorção de CO ₂ . -----	26
Figura 8: Ilustração do procedimento utilizado nas reações de transesterificação do óleo usado com álcool. -----	27
Figura 9: Autoclave de 200 mL da Berghof (HR-200): 60-80 °C, agitação de 900 rpm e 1 h. -----	28
Figura 10: Difrátograma da dolomita calcinada a 900 °C. -----	34
Figura 11: Espectros de FTIR da dolomita. (A) Amostra de dolomita pura, (B) calcinada a 700 °C, (C) calcinada a 800 °C, (D) calcinada a 900 °C. -----	35
Figura 12: Análise termogravimétrica da dolomita. Curvas TG/DTG/DTA em ar sintético (~25 – 1000 °C). -----	38
Figura 13: Taxa de conversão do óleo usado em metil éster em diferentes proporções de dolomita (m/m) em 1h de reação a 100 °C sob agitação contínua de 900rpm. -----	42
Figura 14: Taxa de conversão do óleo usado em metil éster utilizando 2% de dolomita (m/m), 1h de reação em temperaturas variadas e razão molar 1:6 mol/L (óleo:álcool) em agitação contínua de 900rpm. -----	44
Figura 15: Taxa de conversão do óleo usado em metil éster usando 2% de dolomita (m/m) em 1 h de reação a 60 °C e razões molares óleo/álcool variadas em agitação contínua de 900 rpm. -----	45
Figura 16: Taxa de conversão do óleo usado em metil éster usando 2% de dolomita (m/m), razão molar de 1:6 (óleo/metanol) a 60 °C, tempos variados de reação sob agitação contínua de 900rpm. ----	46
Figura 17: Resultados de taxas de conversão de ésteres em quatro ciclos catalíticos. -----	48

INTRODUÇÃO & OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o consumo mundial de combustíveis fósseis vem aumentado e a busca por novas fontes de energia se tornou fundamental para a existência humana. Estima-se que a demanda mundial por energia aumente 60% até o ano de 2030, principalmente devido ao crescimento da economia mundial, sobretudo causado pelos países emergentes, China, Índia e Brasil.¹⁻³ Não só a busca por novas fontes de energia, mas também os investimentos em pesquisas dirigidas para o desenvolvimento de novas tecnologias visando à substituição dos combustíveis fósseis se tornaram essenciais a subsistência energética.⁴⁻⁷

Hoje, as discussões a respeito de fontes energéticas mobilizam a comunidade internacional. Cientes da possibilidade e escassez dos combustíveis fósseis, diversos países têm buscado formas de diversificar e incluir fontes renováveis em suas matrizes energéticas.⁸

Agravando esse contexto, o desgaste do meio ambiente, tanto pela exploração insustentável dos recursos naturais, quanto pela poluição antrópica e as questões ambientais, vêm se tornando uma preocupação para os governantes e sociedade civil.² A queima de combustíveis fósseis, por exemplo, através do processo de combustão interna tem aumentado consideravelmente a emissão de gases de efeito estufa.⁹

Além dos altos índices de poluição do ar, os elevados preços dos combustíveis derivados do petróleo, a diminuição considerável das fontes de energias não renováveis e os impactos negativos dos combustíveis fósseis no clima global, fizeram com que governantes incentivassem as pesquisas referentes à produção e a utilização de biocombustíveis em todo o mundo.^{3,6}

Nesse contexto, um dos biocombustíveis que mais se destaca no cenário mundial é o biodiesel, combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser produzido a partir de gorduras ou óleos de origem animal ou vegetal.^{10,11} Este tem o poder de substituir o óleo diesel de petróleo em motores automotivos ou estacionários, podendo ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. Além disso, este biocombustível colabora para uma maior diversificação da matriz energética mundial.^{7,12}

O Brasil possui uma grande e significativa experiência no uso de biomassa como fonte de energia, especialmente com o desenvolvimento da tecnologia gerada no Pro-Álcool programa de substituição de uma fração de gasolina, 1,1 a 25%, 1975. O estabelecido em desenvolvimento do Pro-Álcool fez o país adquirir informações tecnológicas e operacionais sobre o uso de biomassa em grande escala e aproveitando os motores comerciais já existentes.¹³

Por definição, o biodiesel é um combustível usado em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos ou gorduras de origem animal e vegetal, composto por ésteres de cadeias longas,^{14,15} conforme Figura 1. As matérias-primas vegetais ou animais utilizadas para a produção de biodiesel são conhecidas com triacilglicerídeos, ou simplesmente triglicerídeos.¹⁶

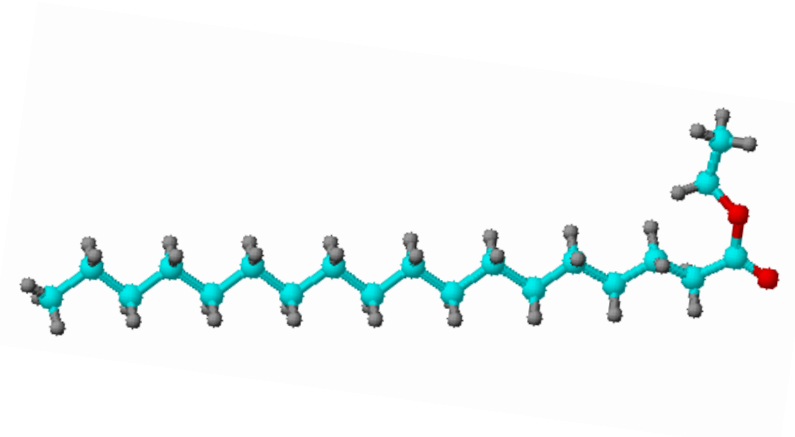


Figura 1. Estrutura química do éster de etila.¹⁷

Uma definição mais técnica do biodiesel foi feita pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), autarquia federal responsável pela regulamentação do biodiesel. Em sua Resolução nº 14 de 2012, o biodiesel foi definido como sendo um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido por transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012 da mesma resolução.¹⁸

É importante destacar que a substituição de combustíveis fósseis pelo biodiesel não é apenas uma alternativa econômica e segura, mas também possui muitos aspectos ambientais e sociais favoráveis, tais como: ^{3,19,20}

- O biodiesel é um combustível biodegradável;
- Pode ser produzido a partir de diferentes matérias-primas;
- Apresenta baixos níveis de enxofre em sua composição, assim geram menos gases nocivos;
- Diminui consideravelmente a emissão de fuligem (até 50%);
- O biodiesel emite, aproximadamente, a mesma quantidade de CO₂ que é absorvido durante o cultivo da semente oleaginosa (ciclo de carbono);
- Não contém qualquer um dos agentes cancerígenos encontrados no diesel;
- Aumento da vida útil do motor, devido a sua capacidade de lubrificidade.

1.1. Programas para produção de biodiesel

Mundialmente, motivado por uma crescente busca por fontes sustentáveis de combustíveis líquidos, o biodiesel só começou a ser utilizado em meados dos anos 1980, devido à necessidade de redução das emissões de gases de efeito estufa e o do esgotamento das reservas mundiais de combustíveis fósseis. ^{21,22}

A criação de políticas voltadas ao uso e a produção de biocombustíveis aumentou em todo o mundo por meio de criações de mecanismos de apoio, tais como, subsídios e isenções fiscais para as indústrias produtoras. ^{3,5}

No Brasil, nas décadas de 1970 e 1980, após vários cenários de instabilidade do petróleo, criou-se no Brasil dois programas que incentivaram as pesquisas e o uso de biocombustíveis: o Pro-Álcool e o Pro-Óleo. O principal objetivo era a inclusão de novas fontes energéticas na matriz brasileira e o início da independência energética da importação do petróleo. O primeiro programa tratava da adição de álcool anidro a gasolina e o outro sobre o uso de óleos vegetais em motores a diesel, visando a substituição gradativa dos combustíveis petroquímicos no país. ^{13,21}

Já no final do século XX, comissões interministeriais foram criadas com parcerias de universidades e centros de pesquisa para intensificar as discussões sobre o uso do biodiesel na matriz energética brasileira.¹³ A criação do programa ProBiodiesel em 2002 teve como premissa a adição de biodiesel ao diesel, ou seja, mistura de 2% de biodiesel e 98% de diesel (B2), sendo que em um prazo de 15 anos, a perspectiva seria de implementação de 20% biodiesel e 80% de diesel (B20).²³⁻²⁵

O ProBiodiesel foi a base para a criação do Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB). Um programa muito mais abrangente que, além de firmar o biodiesel na matriz energética brasileira, propôs uma introdução técnica, socioeconômica e ambientalmente sustentável da produção e uso do biodiesel, com foco na inclusão social e no desenvolvimento regional por meio da geração de emprego e renda.²³

1.1.1. Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB)

A partir de um decreto presidencial e dos estudos de viabilidade da utilização do biodiesel como fonte alternativa de energia no Brasil, o Grupo de Trabalho Interministerial propôs em 2004 a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel.^{23,26}

O programa foi concebido com o compromisso de viabilizar a produção e o uso de biodiesel no país, com foco na competitividade, na qualidade do biocombustível produzido, na garantia de segurança de seu suprimento, na diversificação das materiais primas, no fortalecimento das potencialidades regionais para a produção, e prioritariamente, na inclusão social de agricultores familiares.^{24,25}

Segundo normativas do Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA), o PNPB seguiria a seguinte operacionalização como estratégia social, Figura 2.

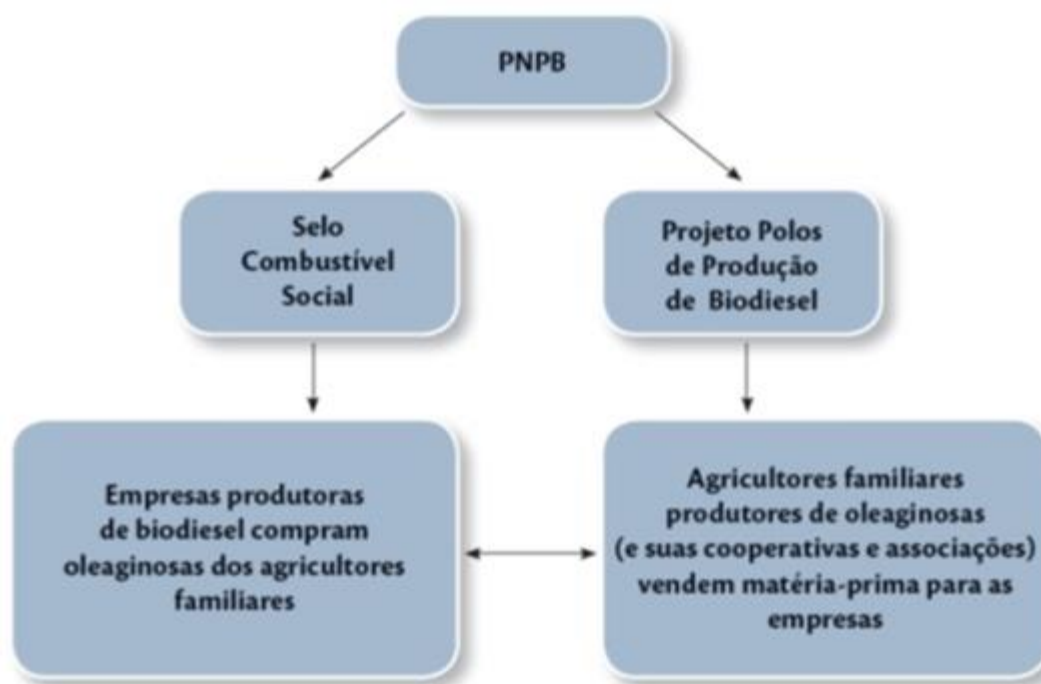


Figura 2: Projeção e operacionalização da estratégia social do PNPB desenvolvida pelo MDA. ²⁷⁻²⁹

O Selo Combustível Social é um componente de identificação criado a partir do Decreto Nº 5.297, de 06 de dezembro de 2004, concedido pelo MDA ao produtor de biodiesel que cumpre os critérios descritos na Portaria nº 60 de 06 de setembro de 2012. O Selo confere ao seu possuidor o caráter de promotor de inclusão social dos agricultores familiares enquadrados no Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar (PRONAF).^{30,31}

As aquisições da agricultura familiar realizadas por empresas detentoras do Selo Combustível Social apresentam um comportamento ascendente. Em 2006, 2007, 2008 e 2009 as empresas compraram da agricultura familiar, em todo país R\$ 68,5, 117,5, 276,5, e 677,34 milhões, respectivamente.²⁹ Já no ano de 2010, as aquisições da agricultura familiar apresentaram um crescimento de mais de 56% em relação ao ano anterior com uma marca de R\$ 1,058 bilhão em compras de matérias primas.³⁰

Do ponto de vista regional, as regiões Sul e Centro Oeste, possuem as maiores participações regionais nas aquisições da agricultura familiar no PNPB, conforme Figura 3.

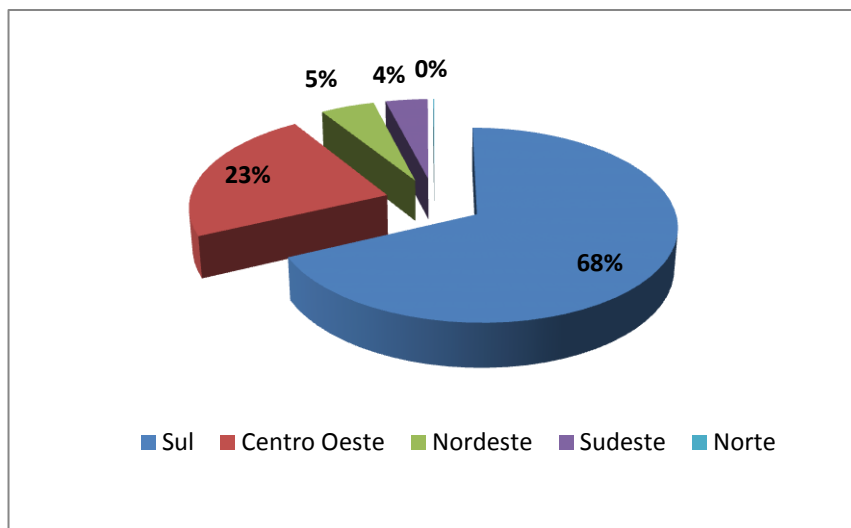


Figura 3: Participação regional no total de aquisições da agricultura familiar em reais (2010). Fonte: Secretaria de Agricultura Familiar – SAF/MDA (2010).

O PNPB, acumula alguns problemas ao longo dos anos de implementação, como por exemplo, o custo do biodiesel. Hoje o óleo *in natura*, que deve passar por manufatura antes de ser usado como biocombustível é mais caro que o diesel comercial e as fábricas apresentam capacidade ociosas de produção.^{8,13,14}

Atualmente, 41 indústrias estão em funcionamento no país e se trabalhassem em sua capacidade total de produção, o preço do biodiesel se tornaria mais competitivo em relação ao diesel.²⁹ Em função dos custos do biodiesel, o governo brasileiro ainda administra a venda desse biocombustível por meio de leilões. Só podem participar as fábricas que possuam selo combustível social e somente a quantidade necessária para a blenda é adquirida, dificultando assim a competitividade e diminuição de custos na produção do biodiesel.⁸

1.2. O uso do óleo de fritura

A fim de reduzir o custo de produção de biodiesel e tornar o processo mais ambientalmente amigável sem que haja competição com a indústria alimentícia, uma alternativa é a reciclagem de resíduos oleaginosos agrícolas e agroindustriais.³² Estes vêm ganhando espaço, não simplesmente porque

representam materiais de baixo custo, mas, principalmente por apresentarem efeitos da degradação ambiental decorrente de atividades industriais e urbanas.^{33,34}

Dentre esses resíduos que representam riscos de poluição ambiental, merecem atenção especial, os óleos e gorduras animais e vegetais usados em processos de fritura por imersão. Estes óleos e gorduras são consumidos em grande quantidade para a preparação de alimentos nos domicílios, estabelecimentos industriais e comerciais de produção de alimentos.³⁴⁻³⁶

Com base nos malefícios que o descarte incorreto de óleo de fritura pode trazer e pensando em atividades sustentáveis, este resíduo pode ser reciclado e transformado em produtos com maior valor agregado, servindo de matéria-prima para a produção de biodiesel, tintas, lubrificantes, sabão, detergentes, velas, entre outros. Dessa forma, o ciclo reverso do produto pode trazer vantagens competitivas e evitar a degradação ambiental e problemas no sistema de tratamento de água e esgotos.³⁶

A produção de biodiesel, através do óleo de fritura, pode ocorrer de diversas formas, sendo a mais utilizada a reação de transesterificação de triacilglicerídeos e a reação de esterificação de AGLs.^{3-5,16,37-39}

Óleos e gorduras naturais são ésteres de ácidos graxos e glicerol, normalmente chamados de glicerídeos ou triglicerídeos. Existem dois tipos de AGLs: ácidos graxos saturados (contém ligações simples entre carbonos); ácidos graxos insaturados (incluem uma ou mais ligações duplas ou triplas entre carbonos). Exemplos de AGLs são esteárico, oléico, palmítico e linoleico.³⁹ A Tabela 1 traz as estruturas químicas de um triacilglicerídeo genérico e dos ácidos graxos saturados e insaturados mais comuns.

Tabela 1. Estrutura química do triglicerídeo e dos AGLs mais comuns.

Triglicerídeos	$ \begin{array}{c} \text{RCOO-CH}_2 \\ \\ \text{RCOO-CH} \\ \\ \text{RCOO-CH}_2 \end{array} $
Ácido esteárico	$\text{R-(CH}_2\text{)}_{16}\text{CH}_3$
Ácido oléico	$\text{R-(CH}_2\text{)}_7\text{CHCH(CH}_2\text{)}_7\text{CH}_3$
Ácido palmítico	$\text{R-(CH}_2\text{)}_{14}\text{CH}_3$
Ácido linoleico	$\text{R-(CH}_2\text{)}_7\text{CHCHCH}_2\text{CHCH(CH}_2\text{)}_4\text{CH}_3$

Quando óleos e gorduras são utilizados repetidamente em fritura por imersão sofrem degradação por reações tanto hidrolíticas quanto oxidativas.^{1,2,40} A oxidação, que é acelerada pela alta temperatura, acaba modificando as características físico-químicas e organolépticas do óleo, tornando-o mais viscoso, escuro, mais ácido e com odor desagradável.³⁴

O perfil de óleos vegetais, juntamente com as suas propriedades físicas, indicam uma viscosidade que pode ser de 11-17 vezes maior que o diesel de origem de petróleo.^{39,41} Além disso, os óleos vegetais possuem um elevado ponto de fulgor, superior a 200 °C.

O uso do óleo de fritura para a transesterificação fica condicionado a alguns pré-tratamentos, como, por exemplo, o aquecimento e remoção por filtração de partículas sólidas. No entanto, em alguns casos, os produtos de decomposição do óleo podem causar deterioração da qualidade do óleo, o que pode levar a uma redução de rendimento durante a produção do biodiesel e a formação de produtos indesejáveis.³⁷ Sendo assim, se não houver um pré-tratamento, pode haver maior geração de particulado e de coque durante a combustão.

Existem diferentes tipos de pré-tratamento utilizadas para a purificação de óleos de fritura antes da transesterificação via catálise básica. Estes incluem: a neutralização, filtração a vácuo, a filtração e secagem em forno de microondas, a secagem utilizando sulfato de magnésio (MgSO₄), centrifugação para remoção da porção sólida de óleo, uso de sílica gel seguido por agitação para a retirada de água.^{1,2,37,38}

1.2.1. Programa BioGama

No Distrito Federal, existem alguns projetos de coleta e reciclagem de óleos residuais de fritura, como por exemplo, o projeto Biguá e o projeto Recóleo, desenvolvido pela Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB) e pelo Instituto Brasília Ambiental (IBRAM) respectivamente, ambos com parceria com o Governo do Distrito Federal (GDF).⁴²⁻⁴⁴

Outro projeto, com semelhante atuação no Distrito Federal, é o Programa BioGama, que tem seu foco de atuação na região administrativa do Gama - DF. Esse programa além de promover a coleta e a reciclagem dos óleos de fritura provenientes de bares, restaurantes e residências da cidade, promove conscientização dos malefícios causados pelo descarte incorreto desse resíduo.³⁶

O Programa BioGama foi proposto por alunos e professores da Faculdade do Gama da Universidade de Brasília (FGA-UnB), com o objetivo de abranger a comunidade do Gama – DF. Hoje, o programa conta com o apoio da própria universidade e os professores da FGA-UnB vislumbram a possibilidade de integração entre as atividades de ensino, pesquisa e extensão com a comunidade local.³⁶

A divulgação do programa é feita em todos os *campi* da universidade, além de escolas, bares e restaurantes, através de cartazes, panfletos, adesivos, cartas-convite, palestras e outros, com foco nos benefícios da reciclagem e a importância do tema para a sociedade em geral. Na Figura 4, um dos vários modelos de panfletos usados para divulgação do programa.⁴⁵



Figura 4. Material de divulgação dos malefícios causados pelo descarte incorreto do óleo e do programa em bares, restaurantes e escolas.⁴⁵

1.3. Produção de Biodiesel

Quatro métodos têm sido estudados para a redução da viscosidade de óleos e gorduras, permitindo assim o seu uso como biocombustível em motores.^{46,47} Essas técnicas são resumidas e apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Métodos de produção de biodiesel.^{5,48}

Métodos	Vantagem	Desvantagem	Ref.
Pirólise: Método de conversão térmica	- Os produtos finais apresentam tamanho de cadeias carbônicas semelhantes ao diesel.	- Alto gasto energético. - Geração de gases tóxicos ao longo do processo. - Alto valor de investimento inicial e alto custo de produção. - Pequena vida útil.	5
Microemulsões: Dispersão coloidal de microestruturas formadas a partir de dois líquidos imiscíveis.	- Baixo custo de produção. - Não precisa de investimento para sua produção.	- Problemas relacionados a corrosão e partida do motor. - Geração de acroleína (substância tóxica e cancerígena). - Combustão heterogênea, podendo ocasionar problemas no motor.	5
Uso direto ou misturado: Uso do óleo vegetal ou misturado ao diesel direto no motor.	- De todos os biocombustíveis oriundos do óleo, este é o mais barato. - Não precisa de investimento para sua produção.	- Alta viscosidade. - Volatilidade inferior. - Geração de acroleína. - Combustão heterogênea, podendo ocasionar problemas no motor. - Maior geração de coque e particulados durante seu uso.	5
Transesterificação: Reação de triglicerídeos de óleos e gorduras com álcool de baixo peso molecular, resultando em alquilésteres. O glicerol (ou glicerina) é obtido como subproduto.	- Biodiesel com as especificações exigidas pela ANP. - Alta conversão de triglicerídeos (80-100%). - Reação rápida. - Não exige altos investimentos para sua produção.	- Necessidade de purificação do produto. - Necessidade de compra de outros reagentes com especificação determinada. - Geração de glicerol (cerca de 10% em massa).	48

Dentre todos estes métodos, a transesterificação é o mais utilizado, pois é o meio mais efetivo e aceito de redução da viscosidade dos triglicerídeos e produção do biodiesel com maior número de cetano.^{16,49} Além disso apenas o produto gerado pela reação de transesterificação é capaz de produzir o

biocombustível que atende as normas exigidas pela ANP, e assim pode ser denominado biodiesel.^{47,48}

Fatores como a geografia, o clima e a economia determinam a matéria-prima oleosa de maior interesse para uso potencial na produção de biocombustíveis. Dentre as principais matérias-primas, incluem-se os óleos de soja, palma, algodão, milho, amendoim e canola e a gordura animal (sebo bovino).⁵⁰ Além destes, óleos extraídos de algas vêm, também, sendo estudados como alternativa de matéria-prima para a produção de biodiesel.³

O álcool com maior utilização em escala comercial no Brasil na reação de transesterificação é o metanol (de origem de petróleo) devido a sua facilidade de homogeneização com os catalisadores básicos convencionais e maior reatividade com triacilglicerídeos, resultando em menor necessidade de aquecimento e/ou menor tempo de reação.

O etanol, outro álcool que também é utilizado, possui algumas vantagens, como por exemplo, menor toxicidade, a produção consolidada no país e o fato de se tratar de um combustível renovável. Além disso, produz um biodiesel com maior número de cetano e lubricidade.^{40,51} Já como desvantagens do etanol, destacasse a solubilidade do subproduto (glicerol), dificultando sua separação do glicerol, menor reatividade que o metanol e maiores valores de hidratação, o que em meio reacional acaba proporcionando a ocorrência de reações paralelas na produção do biocombustível (reação de saponificação).

A Figura 5 representa a reação de transesterificação, também chamada de alcoólise, a qual consiste em uma reação entre óleos ou gorduras com álcool (metanol, etanol e propanol) formando ésteres e glicerol.¹⁵

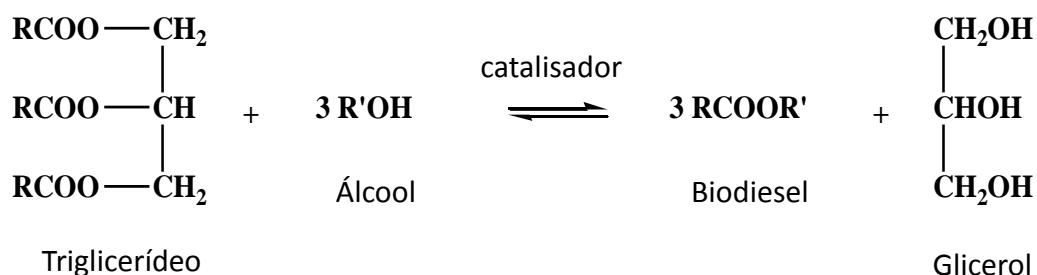


Figura 5: Reação de transesterificação. R são cadeias longas de hidrocarbonetos R' é uma cadeia pequena de hidrocarboneto de um álcool simples.³

A reação de transesterificação é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas em que mono e diglicerídeos são os intermediários. A reação é afetada por diversos fatores, tais como: temperatura, agitação, álcool utilizado e, principalmente, pela razão molar óleo/álcool utilizada, que direciona o sentido dos produtos (alquilésteres e glicerol).^{39,48}

A transesterificação de óleos e gorduras resulta na formação de glicerol como subproduto. O glicerol livre formado deve ser removido da mistura de ésteres, uma vez que pode causar danos ao motor em função de sua alta viscosidade.⁵²

1.3.1. Catalisadores usados na produção do biodiesel

Os catalisadores se tornaram peças fundamentais em qualquer indústria química. A importância da catálise se deve ao grande número de possibilidades de aplicações, como por exemplo, nas indústrias químicas e petroquímicas, na geração de energia, na preservação do meio ambiente e no desenvolvimento de novos tipos de materiais.⁵³⁻⁵⁵ A Tabela 3, traz a definição e uma comparação entre a catálise heterogênea e homogênea.

Tabela 3: Comparação entre catalise heterogênea e homogênea para a produção de biodiesel.

Tipos de catálise	Homogênea	Heterogênea	Ref.
Definição	Ocorre quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, na maioria das vezes na fase líquida.	Requer que o catalisador esteja em uma fase distinta da dos reagentes, ou seja, o catalisador fornece uma superfície sobre a qual as moléculas podem reagir fazendo com que a reação química ocorra na interface entre as duas fases.	⁵⁶

Vantagens	Quase todas as moléculas de catalisador durante a ação catalítica são utilizadas, possui uma alta seletividade em algumas reações, e o controle dos parâmetros reacionais, temperatura e pressão, são mais fáceis.	Maior facilidade em separar o catalisador do meio reacional, eliminação dos problemas de corrosão e de tratamento de efluentes.	57,58
Desvantagens	Custos elevados nos procedimentos de separação e recuperação do catalisador, problemas de corrosão em algumas reações que utilizam solventes ácidos como catalisadores e a possibilidade de contaminação do produto pelo catalisador ou pelos resíduos formados durante o processo.	Dificuldade em controlar a temperatura para reações muito exotérmicas e as limitações de transferência de massa dos reagentes e produtos, seja na interface das partículas, seja dentro dos poros do catalisador.	57,58

Usualmente, devido ao baixo custo e a alta atividade dos catalisadores, os processos catalíticos convencionais são feitos via catálise homogênea, ou seja, o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase. No entanto, a utilização desse tipo de catalisador aumenta o número de etapas de separação durante o processo produtivo. Além disso, geram mais resíduos para o meio ambiente, possuem baixa seletividade e devido ao alto custo de regeneração não são reutilizados.^{56,58,59}

A catálise alcalina homogênea é mais comumente empregada pela indústria nas reações de transesterificação e os catalisadores mais utilizados são NaOH e KOH.⁶⁰ Isso ocorre devido ao menor tempo reacional, baixo custo operacional e rendimento satisfatório. A reação é realizada sob baixa pressão e temperatura e a taxa de conversão é elevada. Porém, em reações com esse tipo de catálise são necessários baixos teores de AGLs (<0,5%) para que não haja a formação de subprodutos indesejados como sabão, que aumenta a viscosidade final do produto e dificulta a separação do glicerol. Em menor escala, a aplicação de catalisadores homogêneos ácidos, como o H₂SO₄,

também tem sido utilizada, especialmente em matérias-primas ricas em AGLs.^{61,62}

1.3.1.1 Catálise heterogênea

Diversos processos industriais homogêneos estão sendo substituídos por heterogêneos devido à procura de processos com maior seletividade para reações em larga escala, maiores intervalos de temperatura de trabalho e menor esforço na separação de produtos e catalisadores sólidos.^{54,55}

Os catalisadores heterogêneos apresentam grande vantagem ambiental, devido à maior possibilidade de reutilização e reciclagem dos catalisadores. Existem ainda estudos de fabricação contínua de biodiesel com catalisadores heterogêneos, visando uma produção livre de água, de fluxo de resíduos e que permite um posterior reuso do catalisador.⁶¹⁻⁶³

Catalisadores heterogêneos podem ser básicos, ácidos ou enzimáticos. Alguns fatores irão influenciar na escolha de qual catalisador heterogêneo utilizar, pode-se enumerar: condição e composição da matéria-prima a ser usada na reação; condições de operação; atividade esperada do catalisador; custo; disponibilidade e perfil de subprodutos gerados.⁵⁴

Portanto, o desenvolvimento de novos materiais ativos na reação de transesterificação é de grande importância e diversos catalisadores tem sido reportados na literatura para a produção de biodiesel, tais como: zeólitas, sólidos básicos, catalisadores suportados, catalisadores surfactantes ácidos de Lewis, metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, óxidos de metais de transição, óxidos metálicos mistos, resinas de troca iônica, óxidos sulfatados a base de carbono, a base de boro, o material de resíduos (conchas de moluscos) e enzima, vem sendo amplamente estudados e aplicados em diversas reações, principalmente na transesterificação de óleos.^{55,65-68}

Para o processo de produção de biodiesel, os catalisadores básicos são mais vantajosos. A catálise básica é mais rápida do que o processo de catálise ácida e menos corrosivo, Por esse motivo os processos de catálise básica é mais atrativo do ponto de vista industrial. A Tabela 4 traz uma comparação entre essas duas rotas catalíticas.^{53,64,69}

Tabela 4: Características das catálises ácida e básica.^{20,59,65,66}

Catálise Básica	Catalise Ácida
Reação mais rápida.	Matérias-primas mais baratas.
Condições reacionais mais brandas.	Óleos vegetais não refinados e usados em frituras.
Menor custo energético.	Reações simultâneas de transesterificação e esterificação.
Possibilidade de saponificação.	Elevadas temperaturas.
Difícil a utilização de óleos ou gorduras que apresentam alto teor de acidez.	Plantas industriais mais sofisticadas.

1.3.1.1.1 Catalisadores heterogêneos básicos

Na produção de biodiesel, uma classe de materiais amplamente utilizada é a dos óxidos, como por exemplo, CaO , EtOCa , CaMnO_3 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaZrO_3 , CaO-CeO_2 , Li-CaO e os óxidos de metais de transição.⁷⁰ Além disso, vários estudos reportam ainda o uso de ZnO , TiO e ZrO como catalisadores básicos heterogêneos em reações que exigem baixas temperaturas, baixo tempo reacional e pressão atmosférica para que sejam atingidas taxas consideráveis de conversão de ésteres.⁵⁵

Dados referentes à utilização de óxidos como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel via transesterificação de óleos vegetais se encontram resumidos na Tabela 5, juntamente com suas condições experimentais.^{55,70} Os métodos de preparação destes catalisadores geralmente são demorados, porém a maioria desses catalisadores heterogêneos podem ser reutilizados, tornando-os ambientalmente amigáveis.⁷⁸

Uma classe específica de óxidos vem ganhando destaque na catálise heterogênea, principalmente na produção de biodiesel. Os compostos de metais alcalino-terrosos são muito pouco solúveis em solventes orgânicos, apresentam baixo custo, menor toxicidade e são mais ambientalmente aceitos.

Dentre estes, os que mais se destacam são CaO, MgO e SrO, com elevadas taxas de conversão na reação de transesterificação e atividade catalítica na ordem de $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO}$.^{78,79}

1.3.1.1.2 Dolomita

A dolomita mineral é encontrada no calcário o qual apresenta baixo custo de aquisição. No mundo existem várias jazidas, principalmente nos países europeus, na Rússia, Brasil, México e Estados Unidos.⁸⁰ No Brasil, especificamente, encontra-se na região de Minas Gerais. Atualmente, o principal uso da dolomita é na fabricação de cimento e aterro, devido ao seu baixo custo.^{81,82}

A formação da dolomita mineral tende a estequiometria ideal, refletindo proporções semelhantes de cálcio e Magnésio, conforme Figura 6(A). Porém, com o passar dos anos, as alterações das condições de sedimentação para a formação do mineral, tais como, mudanças nas condições de profundidade de enterramento, composição química das águas, temperatura e pressão, fizeram com que a dolomita alterasse sua estrutura de acordo com os fatores pré-existentes.^{80,83}

Portanto, a dolomita é uma rocha sedimentar abundante contendo carbonato em sua estrutura plana alternadas de cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} que formam uma composição química não ideal de base $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, Figura 6(B). A significativa diferença da dolomita mineral encontrada nas jazidas reflete-se na porcentagem dos metais em sua estrutura cristalina. Principalmente, devido à mudança na proporção de Mg/Ca que ao longo dos anos vem diminuindo na água do mar.^{80,84}

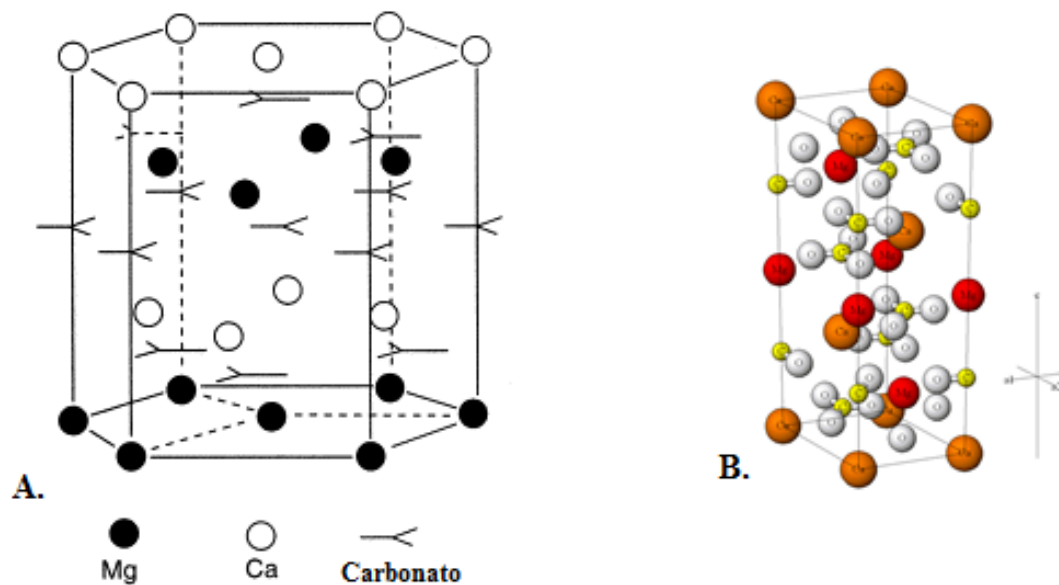
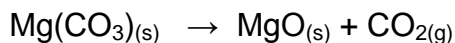


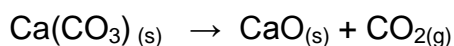
Figura 6: Estrutura química da dolomita mineral. (A) Estrutura estequiométrica ideal da dolomita.⁸⁰ (B) Formação usual da dolomita com estrutura em camadas de carbonatos (branco e amarelo) separados por diferentes camadas de íons de cálcio (laranja) e magnésio (vermelho).⁸⁵

A ativação da dolomita pode ocorrer por simples calcinação a temperaturas elevadas, onde os grupos carbonatos são decompostos gerando óxidos básicos dos respectivos metais que compõem o mineral, de acordo com as duas etapas abaixo:

I- Decomposição do MgCO_3 e formação de MgO a temperaturas que variam de 350 a 550° C.



II- Decomposição do CaCO_3 e formação de CaO a temperatura superiores a 700° C.



A mistura de óxidos obtida pela decomposição térmica da dolomita (CaO e MgO) pode ser utilizada como um catalisador heterogêneo na produção de biodiesel. Porém, segundo Ilgen⁸⁶, o MgO possui uma atividade muito baixa nas reações de transesterificação realizadas a 60 °C, sendo eficaz em reações que empregam temperaturas superiores a 180 °C. Já o CaO é um catalisador

bastante eficiente para a produção de biodiesel à temperaturas que variam entre 60-100 °C.^{1-3,19,20}

Recentemente, materiais residuais têm sido propostos como possíveis catalisadores à base de espécies de Ca. Dentre os resíduos, os que mais se destacam são as conchas de ostras e a casca de ovo, fontes ricas CaCO_3 . Segundo Kouzu et al.,⁷⁸ estes resíduos consistem em carbonato de cálcio e a sua utilização não é apenas eficaz pela alta quantidade de espécies de CaO no catalisador após tratamento térmico, mas também pela reciclagem dos recursos minerais.^{78,86}

Quando comparada com a calcita, mineral composto basicamente por CaCO_3 , a dolomita apresenta uma maior atividade na reação de transesterificação. Segundo Mako et al.,⁸⁷ a decomposição térmica dos dois minerais a altas temperaturas promove a decomposição completa dos carbonatos em óxidos na dolomita e na calcita uma porção do mineral natural permanece inalterada após a calcinação.⁸⁷

A etapa de calcinação faz com que a estrutura, antes não porosa da dolomite natural, se torne uma estrutura porosa de CaO-MgO resultante da emissão de CO_2 a partir do núcleo da dolomita. Segundo Ngamcharussrivichai et al.,⁸⁸ foi observado que há um aumento na aspereza da superfície da dolomita com a temperatura de calcinação > 700 °C. Isso ocorre devido à decomposição dos grupos CO_3^{2-} , libertando CO_2 , concomitantemente, com a formação de pequenos poros.

A dolomita vem sendo reportada por diversos autores como catalisador heterogêneo básico na reação de transesterificação. Autores como Ilgen e Warren et al.,^{80,86} têm relatado resultados positivos para a produção de biodiesel, porém utilizando condições supercríticas de reação e/ou com um gasto excessivo de energia e altos custo para essa produção.

Altas taxas de conversão foram atingidas por Ilgen, Warren e outros.,^{80,86} porém as condições reacionais não favoreciam a produção em larga escala. Atualmente, os estudos referentes ao uso da dolomita como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação foram realizados em proporções pequenas, variando fonte triglicídica entre 1 e 5 gramas.

O objetivo deste trabalho foi preparar caracterizar e utilizar a dolomita, mineral de baixo custo e bastante abundante, como catalisador heterogêneo

utilizando diversas técnicas para caracterização, tais como: infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica termogravimetria (TG/DTG/DTA), difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX/EDX), análise textural via adsorção física de N₂ gasoso, adsorção gasosa de CO₂ e análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio (CHN). Após preparação e caracterização, a atividade do catalisador foi avaliada na reação de transesterificação com óleo usado coletado pelo programa Biogama visando à produção de biodiesel via rota etílica e metílica. Como o catalisador é heterogêneo, diversos parâmetros reacionais e ciclos foram realizados a fim de determinar as melhores taxas de conversão para este catalisador visando um processo mais ambientalmente correto para a produção de biodiesel visando o baixo custo e a viabilidade tecnológica para sua futura utilização em largas escalas.

EXPERIMENTAL

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

- Dolomita mineral comercial, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ Calcário Dolomítico Filler;
- Brometo de potássio, KBr, Merck, 99,5%;
 - Pré-tratamento: 100 °C por 24 h.
- Nitrato de ferro nonahidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck, 99%;
- Nitrato de cobre trihidratado, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Vertec, 99%;
- Nitrato de Níquel hexahidratado, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vertec, 99%;
- Nitrato de cerio hexahidratado, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Synth, 99%;
- Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Vetec, 99,8%;
 - Pré-tratamento: peneira molecular 3A (Aldrich) por pelo menos 24 h.
- Metanol, CH_3OH , Vetec, 99,8%;
 - Pré-tratamento: peneira molecular 3A (Aldrich) por pelo menos 24 h.
- Óleo de fritura coletado pelo Projeto Biogama;
- Peneira molecular 3A, Aldrich;
- Dioxido de carbono comprimido (CO_2), White Martins, 99,9%;
- Sulfato de magnésio heptahidratado, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 98%;
 - Pré-tratamento: seco a 300 °C por 4 h.

2.2. Tratamento do óleo

Ao ser recolhido pelo Programa BioGama, o óleo residual coletado foi separado por fonte coletada e tipo de uso, doméstico ou comercial. Em seguida, filtrado e acondicionado em recipientes de plástico e armazenado para posterior análise e manufatura feita por integrantes do programa.

A fração de óleo usada para o desenvolvimento do presente trabalho foi novamente filtrada a vácuo em funil de placa sinterizada (Buchner) e acondicionada em recipiente de vidro com tampa. Para as pesquisas, o Programa BioGama cedeu aproximadamente 8 L de óleo residual.

2.2.1. Índice de acidez

O índice de acidez do óleo foi medido em triplicata conforme a norma NBR11115 (Substâncias graxas - Determinação do índice de acidez) estabelecida pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Para

determinação do índice de acidez por titulação foram pesadas 2 g de óleo de cada amostra em um Erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 20 mL de solução éter-álcool (2:1 m/m) neutra e, logo após, duas gotas do indicador fenolftaleína. As amostras foram tituladas com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L até o aparecimento de coloração rósea, indicando que a solução titulada está levemente básica, obtendo assim, o volume de hidróxido de sódio utilizado na titulação para determinar a acidez das amostras.

Os dados obtidos foram aplicados na fórmula abaixo para alcançar os resultados do índice de acidez em porcentagem de ácido oléico:

$$IA(\%) = \frac{v \times f \times 100 \times 0,0282}{P} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

IA: Índice de acidez em porcentagem.

v: Volume em mL de solução de hidróxido de sódio 0,1N.

f: Fator de correção da solução de hidróxido de sódio 0,1N.

P: Massa em gramas da amostra.

Para a análise de índice de acidez utilizou-se como referência o valor máximo de 0,9% de ácido graxo livre, indicado pelo informe técnico da ANVISA referente a óleos e gorduras utilizados em frituras.⁸⁹

2.3.Preparação do catalisador

A dolomita mineral comercial usada como catalisador heterogêneo foi calcinada a 700, 800 e 900 °C em mufla (EDG3p), com aquecimento de 10 °C/min em atmosfera oxidante por 4 h. Após tratamento, as amostras foram mantidas em dessecador.

A fim de promover estudos sobre lixiviação, parte da dolomita calcinada a 900 °C foi submetida a impregnações com diferentes metais: ferro, cobre, níquel, cério. Após o tratamento térmico da dolomita mineral, adicionou-se 5% (m/m) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ por meio de impregnação úmida. Novamente, essa amostra foi calcinada a 900 °C por 4 horas em mufla. Essa amostra foi intitulada Dolmod.

Parte da Dolmod foi separada e dividida em três novas amostras. A cada amostra foi adicionado 10% (m/m) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (DolmodCu), 10% (m/m) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (DolmodNi) e 10% (m/m) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (DolmodCe), por meio de impregnação úmida seguida por nova calcinação a 900 °C por 4 h.

2.4. Caracterização do catalisador

A fim de obter os parâmetros físico-químicos dos catalisadores, as amostras foram calcinadas e caracterizadas por técnicas analíticas, tais como, difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX), análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) e análises texturais e adsorção gasosa de CO_2 .

2.4.1. Análise Elementar (CHN e FRX/EDX)

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em um equipamento de análise elementar da Perkin Elmer 2400 Series II CHN/S. O equipamento foi ajustado utilizando acetanilida (Perkin Elmer, P.A.) como padrão.

Os dados de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX) foram obtidos utilizando um espectrômetro da Shimadzu, modelo EDX-720, que analisa a faixa de elementos que vai do sódio (^{23}Na) ao urânio (^{92}U), com tubos de raios X com alvo de ródio.

2.4.2. Difração de raios X (DRX)

Difração de raios X (DRX) foi obtida a 2° min^{-1} com um difratômetro da Rigaku, modelo D/MAX-2A/C com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV e 20 mA. A manipulação dos resultados foi feita no programa Origin (Microcal, versão 8.0).

2.4.3. Adsorção de CO_2

A adsorção de CO_2 foi realizada em um reator de vidro fabricado no laboratório aquecido por manta térmica, conforme Figura 7. Utilizou-se aproximadamente 1 g da dolomita calcinada, que foi acondicionada no reator. O catalisador foi desidratado em vácuo a temperatura inicial de 300 °C por 1 h e depois resfriado a 100 °C, ainda em vácuo. Logo após, a temperatura foi

mantida e permitiu-se que CO_2 passasse pela amostra por 1 h. Por fim, manteve-se a temperatura a 100 °C em vácuo por mais 1 h. Após o fim do experimento, a amostra de dolomita adsorvida com CO_2 foi mantida em dessecador e, posteriormente, foi feita a análise elementar por CHN.

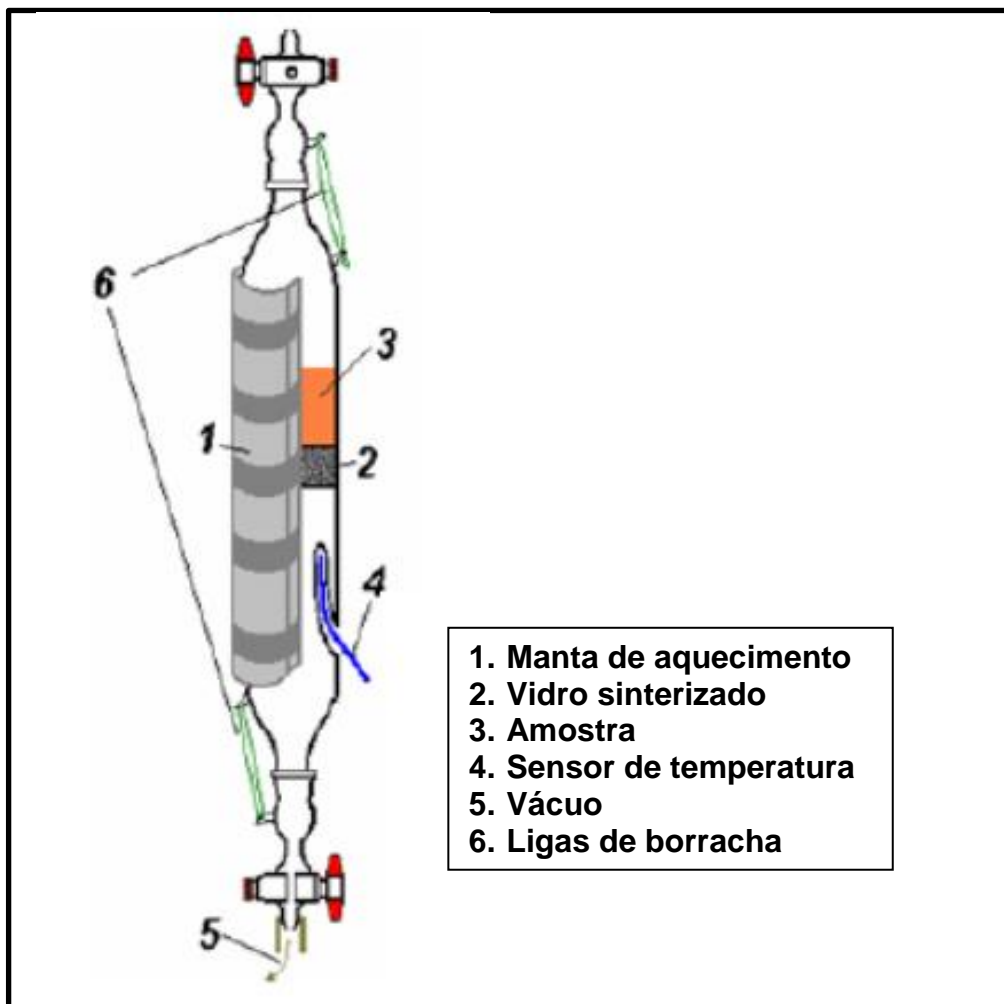


Figura 7: Esquema do reator de vidro construído no laboratório para análise de adsorção de CO_2 .⁹⁰

2.4.4. Análise textural

Parâmetros texturais foram medidos pelo equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. As medidas de adsorção do N_2 foram feitas a -196 °C, na qual as amostras foram pré-tratadas a 200 °C por 4 h sendo a temperatura reduzida a 100 °C em vácuo de 10⁻⁵ Torr.

2.4.5. Análise térmica

As curvas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e Termogravimetria diferencial foram obtidas em um 2960 Simultaneous DSC TGA (TA Instruments) usando ar sintético (99,999%), como gás de purga (100 mL min^{-1}). As análises foram realizadas a partir da temperatura ambiente até $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma razão de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A manipulação das curvas de análise térmica foi feita com os programas Universal Analysis (TA Instruments, versão 3.1E) e Origin versão 8.0.

2.4.6. Medidas de Infravermelho (FTIR)

Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrofotômetro Nicolet 6700 (Thermo Scientific) equipado com um detector DTGS. As medidas foram realizadas usando-se pastilhas de KBr e leituras entre 500 e 3000 cm^{-1} (128 varreduras e resolução de 4 cm^{-1}).

2.5. Ensaio catalítico.

A atividade catalítica dos catalisadores preparados foi testada por meio da reação de transesterificação de óleo usado, coletado pelo projeto BioGama, com metanol e etanol. As reações foram realizadas em mini-reatores de 5 mL contendo 2 g de óleo, sob agitação constante de 900 rpm , conforme Figura 8. Os demais parâmetros reacionais (tempo, proporção molar óleo/álcool, massa de catalisador e temperatura) foram variados na tentativa de encontrar as melhores condições de reação visando a maior taxa de conversão.

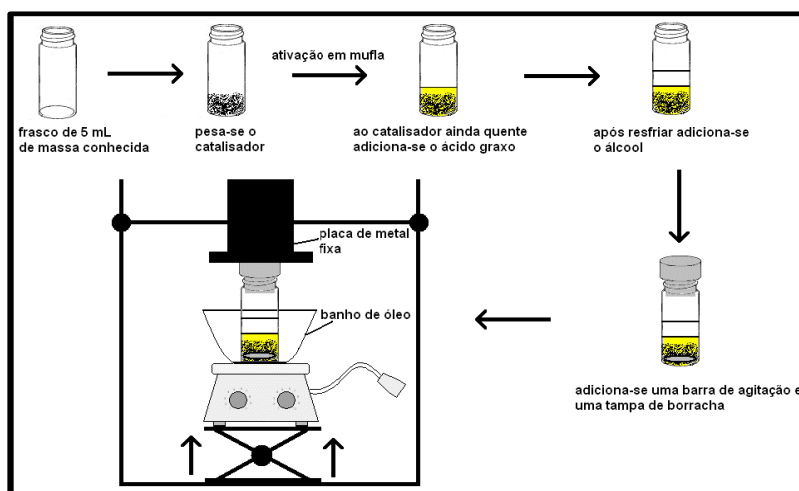


Figura 8: Ilustração do procedimento utilizado nas reações de transesterificação do óleo usado com álcool.⁹⁰

Ainda como proposta do trabalho, propôs-se o aumento de escala de reação para 100 g de óleo de fritura, obedecendo às proporções reacionais dos demais reagentes, a fim de observar o comportamento do sistema com o impacto do aumento de escala em função da transferência de massa e de calor alteradas.

As reações foram realizadas em um reator de aço inoxidável Berghof (HR-200) com parede de teflon em pressão autogênea, conforme mostra a Figura 9. A placa de aquecimento se manteve durante toda a reação entre 60-80 °C sob agitação constante. Após o término da reação, o reator é resfriado até temperatura ambiente e, posteriormente, o biodiesel foi retirado.

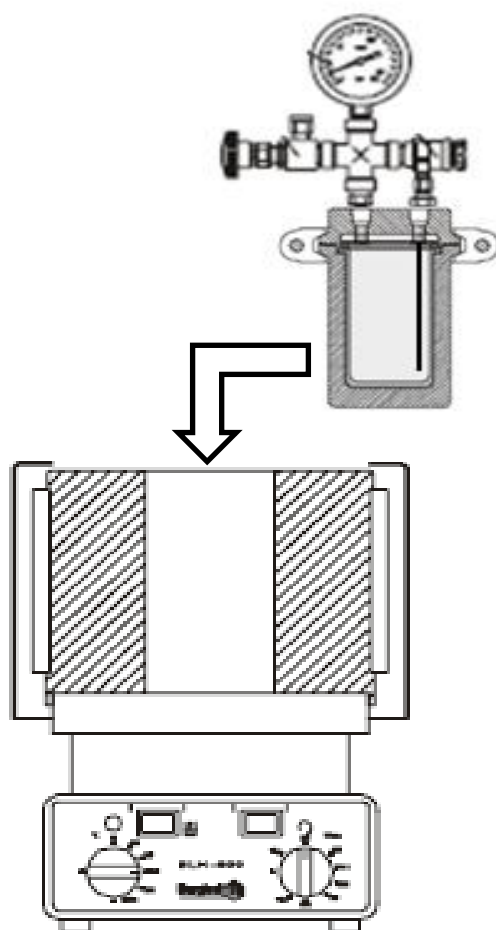


Figura 9: Autoclave de 200 mL da Berghof (HR-200): 60-80 °C, agitação de 900 rpm e 1 h.⁹⁵

Com o aumento de escala de produção, foi possível estudar o tempo de atividade do catalisador em meio à reação de produção de biodiesel e também pode-se realizar os ciclos catalíticos. Após cada ciclo reacional, a dolomita foi novamente calcinada a 900 °C por 4 h e novamente introduzida na reação respeitando as respectivas proporções.

As taxas de conversão foram determinadas por meio de experimentos de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN de ^1H) as quais foram conduzidas em um espectrofotômetro Mercury Plus NMR da Varian equipado com sondas de 5 mm (ATB ou SW) a 7,05 T e usando CDCl_3 ou DMSO-d_6 como solventes. Os espectros de ^1H (300 MHz) foram obtidos com duração de pulso de 4,9 μs ($\pi/4$), intervalo entre pulsos de 1,00 s (1,36 s quando usado DMSO-d_6) e 32 varreduras (8 e 16 varreduras quando usando D_2O e DMSO-d_6 , respectivamente). Os espectros foram referenciados ao TMS ($\delta = 0,0$ ppm). Espectros de ^{13}C (75,46 MHz) foram obtidos usando duração de pulsos de 6,1s ($\pi/4$), intervalo entre pulsos de 1,00 s e 3000 varreduras (24000 varreduras quando usando D_2O). Os espectros foram referenciados ao CDCl_3 ($\delta = 77,0$ ppm) ou 2,2-dimetil-2-silapentano-5-sulfonato de sódio (DSS, $\delta = 0,0$ ppm) para soluções de DMSO-d_6 .

O tratamento dos dados obtidos por RMN de ^1H foram realizados pelos programas SpecManager (ACD/Labs, versão 4.0) e OPUS. As figuras foram obtidas pelo Origin versão 8.0.

RESULTADOS & DISCUSSÃO

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do óleo coletado pelo projeto Biogama.

Ao ser recolhido pela equipe do programa Biogama, o óleo residual foi separado por tipo de uso: doméstico ou comercial. Posteriormente, foi filtrado e acondicionado em recipientes de plástico e armazenado para análise e manufatura.

O óleo usado foi submetido à análise de índice de acidez, através do método de titulação.⁸⁹ Essa análise é de extrema importância visto que tal medida é um indicativo do teor de ácidos graxos livres (AGLs) provenientes da degradação do óleo durante o processo de cocção. Ainda como fruto da degradação, moléculas de água são geradas, aumentando o grau de hidratação do material coletado. Altos índices de acidez podem trazer problemas na produção de biodiesel por meio de catálise básica convencional, uma vez que favorecem a saponificação do óleo em detrimento da reação de transesterificação.⁹¹

O óleo de soja é o mais utilizado na alimentação e segundo Haitang et al.,⁹¹ apresenta a seguinte composição: 10,38% de ácido palmítico, 54,09% ácido linoleico, 21,87% de ácido oléico, 4,6% ácido esteárico, 5,3% de ácido linolênico e 3,76% de outros AGLs. Após o processo de cozimento, o óleo de fritura derivado dessa fonte, também irá conter alguns resíduos provenientes da fonte alimentícia usada na imersão e alguns subprodutos de oxidação do óleo.

Algumas amostras foram selecionadas de acordo com o local de coleta na cidade do Gama-DF: Amostra 1 é proveniente de ponto de coleta de um restaurante local da cidade; Amostra 2 proveniente de ponto de coleta de um condomínio domiciliar; e Amostra 3 proveniente de um ponto de coleta de uma escola. Os resultados de índice de acidez se encontram na Tabela 5.

Tabela 5: Dados da análise de índice de acidez.

Amostra	Massa (g)	Volume da Base (mL)	Índice de Acidez (mg KOH/g)
1	1,0057 ± 0,0001	0,23 ± 0,01	1,10 ± 0,05
2	1,0027 ± 0,0001	0,10 ± 0,01	0,51 ± 0,05
3	1,0048 ± 0,0001	0,19 ± 0,01	0,91 ± 0,05

Conforme indicação da norma NBR11115/ABNT, cujo valor máximo permitido de acidez em óleo é 0,9%, foi escolhida para os experimentos a Amostra 2, que possui um índice de acidez dentro dessa norma,^{51,89} provavelmente devido à fonte de coleta. O óleo coletado em residências indica a não realização da prática de reuso, em função disso, o óleo não sofre muitas alterações físicas e químicas.

3.2. Caracterização da dolomita

3.2.1. Análise elementar (CHN e FRX/EDX)

O mineral dolomítico, possui uma estrutura química cristalina que consiste em camadas alternadas de Ca e Mg, separados por camadas de CO_3^{2-} e é representada quimicamente pela composição $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ em que o cálcio e o magnésio estão presentes em proporções diferentes na estrutura, vide Figura 6(B), dependendo do local e das condições de mineralização da dolomita.⁸⁰ A Tabela 6 mostra a composição elementar da dolomita comercial por análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX) e análise elementar de CHN sem nenhum tratamento prévio.

Tabela 6: Composição química elementar da dolomita comercial por FRX/EDX e CHN.

Elementos	% (m/m)
Ca	47,83
Mg	5,51
C	12,97
O*	32,56
Si	1,09
outros	0,04

*Valor calculado a partir dos dados de TG e de CHN.

As frações da dolomita calcinadas a 700, 800 e 900 °C por 4 h foram analisadas por FRX/EDX e CHN e apresentaram composições similares em função do perfil de decomposição térmica. A Tabela 3 apresenta os resultados da análise de fluorescência de Raio X (FRX/EDX) do catalisador a fim de quantificar os componentes presentes. Pela análise elementar de CHN, não foi observado valores significantes destes elementos.⁸⁷ Além disso, os resultados apresentados na Tabela 7 indicam que a dolomita calcinada é composta majoritariamente por cálcio e magnésio.

Tabela 7. Análise de fluorescência de raio X por energia dispersiva (FRX/EDX) da dolomita após tratamento térmico.

Elementos	% (m/m)
CaO	87,03
MgO	11,12
SiO ₂	1,45
outros	0,40

3.2.2. Difração de raios X

As análises de difração de raios-X (DRX) da dolomita calcinada a 700, 800 e 900 °C confirmaram a identidade do catalisador e a presença das espécies ativas no catalisador, CaO e MgO. Como todos os difratogramas apresentaram o mesmo comportamento e picos, será apresentado apenas da amostra calcinada a 900 °C, pois foi a que apresentou maior atividade catalítica.

A Figura 10 mostra picos característicos da dolomita, configurada pela presença de CaO e MgO, majoritariamente. As fases cristalinas da dolomita são evidenciadas pelos picos de difração em $2\theta = 32$, 37 e 43°. Os picos mostrados em $2\theta = 32$ e 37° podem ser atribuídos ao CaO. Já o pico a $2\theta = 37$ °, juntamente com o pico de menor intensidade em $2\theta = 43$ ° são consistentes com a presença de MgO, conforme apresentado por O'Neill et al.⁹²

O pico em a $2\theta = 29$ °, segundo Liu et al.,⁹³ é característico dos minerais dolomita e calcita e estão em concordância com os resultados obtidos na biblioteca do equipamento utilizado para a caracterização.⁹³

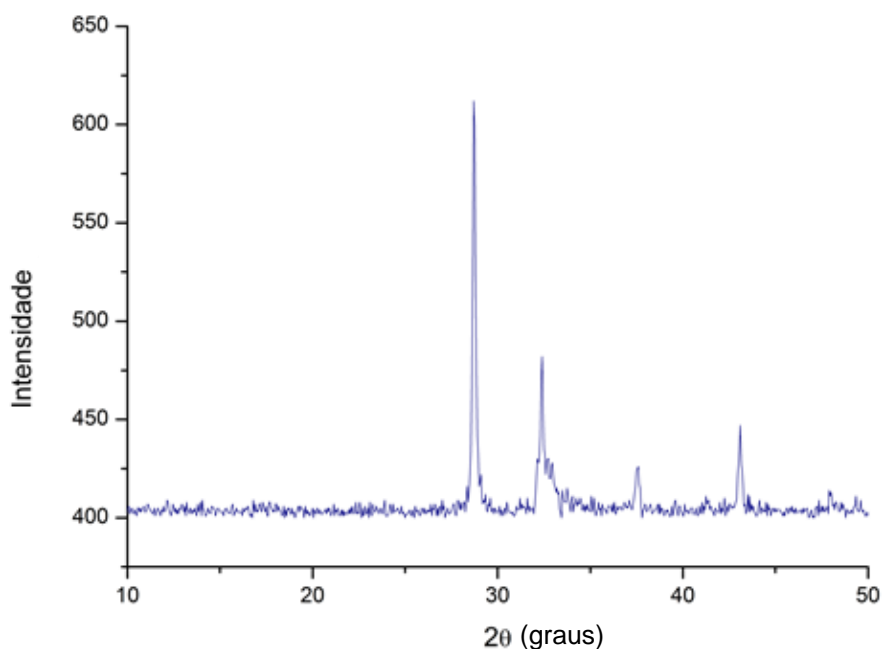


Figura 10: Difratograma da dolomita calcinada a 900 °C. Os picos característicos da dolomita são apresentados em $2\theta = 29$, 32, 37 e 43°.

3.2.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 11 traz os espectros de FTIR da dolomita pura e após os processos de calcinação (700, 800 e 900 °C). Os espectros apresentam bandas de absorção em 708, 856 e 1492 cm^{-1} , similares aos padrões de materiais compostos por carbonatos de Ca e Mg. Um exemplo é a calcita e a aragonita (CaCO_3) que apresenta padrões de absorção em 1420, 874 e 712 e 700 cm^{-1} .⁷⁰

A diminuição dos picos, principalmente entre 700-2500 cm^{-1} , evidencia claramente a perda de carbonatos nas amostras calcinadas a maiores temperaturas.⁹³

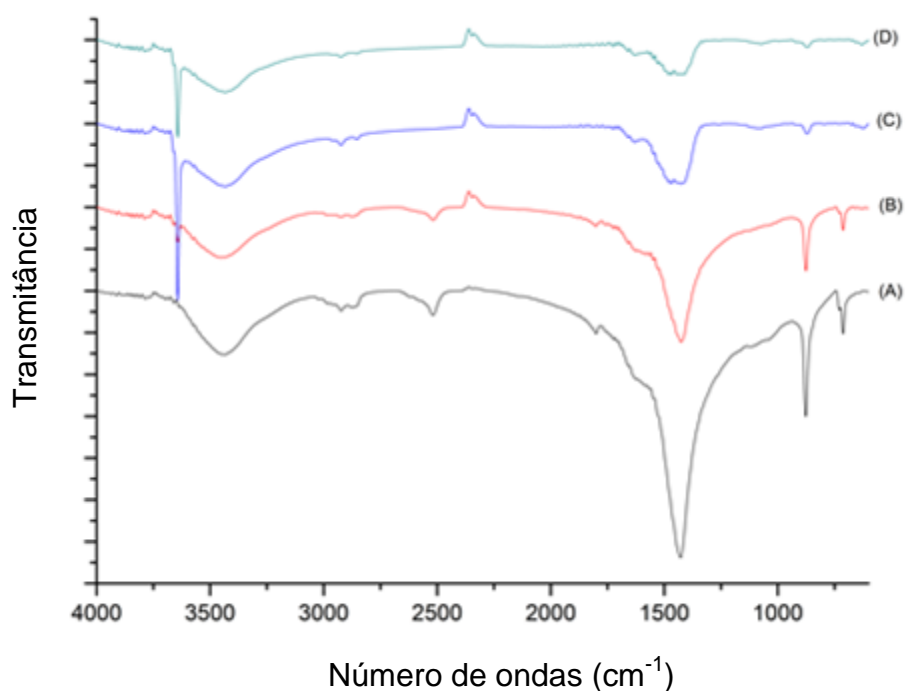


Figura 11: Espectros de FTIR da dolomita. (A) Amostra de dolomita pura, (B) calcinada a 700 °C, (C) calcinada a 800 °C, (D) calcinada a 900 °C.

3.2.4. Análise Textural

A análise textural da dolomita calcinada a 900 °C, Tabela 8, caracteriza a dolomita como um catalisador macroporoso.⁷⁸ Segundo O'Neill et al.⁹² essa característica é comprovada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde os poros recém-criados após a calcinação, atribuídos à liberação de dióxido de carbono formam poros na superfície de dolomita.⁹² Valores de área superficial, reportados por Ngamcharussrivichai et al.,⁸⁸ para dolomitas calcinadas a diferentes temperaturas, revelaram um aumento na aspereza da superfície do catalisador com o aumento da temperatura de calcinação, principalmente após 700 °C e corroboram os dados apresentados, quando calcinada a 900 °C.

A macroporosidade encontrada no material também é explicada devido à formação de fraturas na estrutura decorrentes da diminuição acentuada da unidade de célula após a descarbonatação oriunda da calcinação a altas temperaturas.⁸⁸ Devido à baixa porosidade apresentada pela dolomita, o contato dos sítios básicos do catalisador com os reagentes da reação de transesterificação ocorrerá na superfície externa do material.⁸⁶

Tabela 8: Propriedades texturais da dolomita calcinados a 900 °C.

Características Texturais	Valores
Área superficial (m^2g^{-1})	19,04
Volume de poro médio (cm^3g^{-1})	0,063
Diâmetro médio dos poros (Å)	145,4

3.2.5. Adsorção de CO₂

Na tentativa de obter um catalisador mais ativo possível, a dolomita foi calcinada a 700, 800 e 900 °C por 4 h em mufla, e testado em reação de transesterificação em condições padrões descritas na literatura.⁸⁶ Após calcinação superior a 800 °C, o número de íons de carbonatos é praticamente nulo, uma vez que serão decompostos a CO₂ em temperatura inferiores e já reportadas na introdução. Logo, após o tratamento térmico, as amostras foram submetidas à adsorção gasosa de CO₂ seguida de análise elementar de CHN

para a determinação da basicidade da amostra de acordo com a quantidade de mol adsorvida em cada amostra. Os resultados se encontram na Tabela 9. Quanto maior a quantidade de amostra adsorvida, maior a basicidade do material.

Tabela 9: Quantidade de CO₂ adsorvida pelos catalisadores calcinados a diferentes temperaturas.

Dolomita calcinada (°C)	Quantidade de CO₂ adsorvida mmol/g
700	3,13
800	7,56
900	9,62

Pode-se observar que à medida que a temperatura de calcinação aumenta, a basicidade da amostra também aumenta, pois os óxidos são mais básicos que os carbonatos. Ngamcharussrivichai et al.,⁸⁸ reportaram que a conversão da reação de transesterificação a metil ésteres é proporcional ao aumento da quantidade de dolomita calcinada disponível para catálise. Este resultado implica que o aumento da conversão a ésteres de metila foi devido ao aumento do número de sítios básicos ativos, ou seja, sugere que a atividade do catalisador na transesterificação está intimamente relacionada com a quantidade desses sítios, mas não diretamente relacionadas com sua força.⁸⁸ Sendo assim, a 900 °C esses sítios estão mais disponíveis para a realização de catálise.

Quanto a basicidade da dolomita, apenas O'Neill et al.,⁹² atribuiu uma quantificação da força de basicidade da dolomita realizada por meio de indicadores de Hammett.⁹² O estudo inédito feito a partir do cálculo da quantidade de mols de CO₂ adsorvida pelo catalisador após calcinação, seguida por análise elementar de CHN, proporcionou uma determinação da basicidade da dolomita quando empregados diferentes tratamentos de ativação, conforme apresentado na Tabela 9.

3.2.6. Análises térmicas (TG/DTG/DTA)

A Figura 12 mostra a análise térmica realizada na amostra de dolomita comercial. Segundo a Figura 12, pode ser visto que o MgCO₃ começa a

decompor-se a cerca de 300 °C, como evidencia os picos endotérmicos entre 300 e 500 °C, seguido pela decomposição do CaCO_3 que é iniciada próximo a 600 °C.

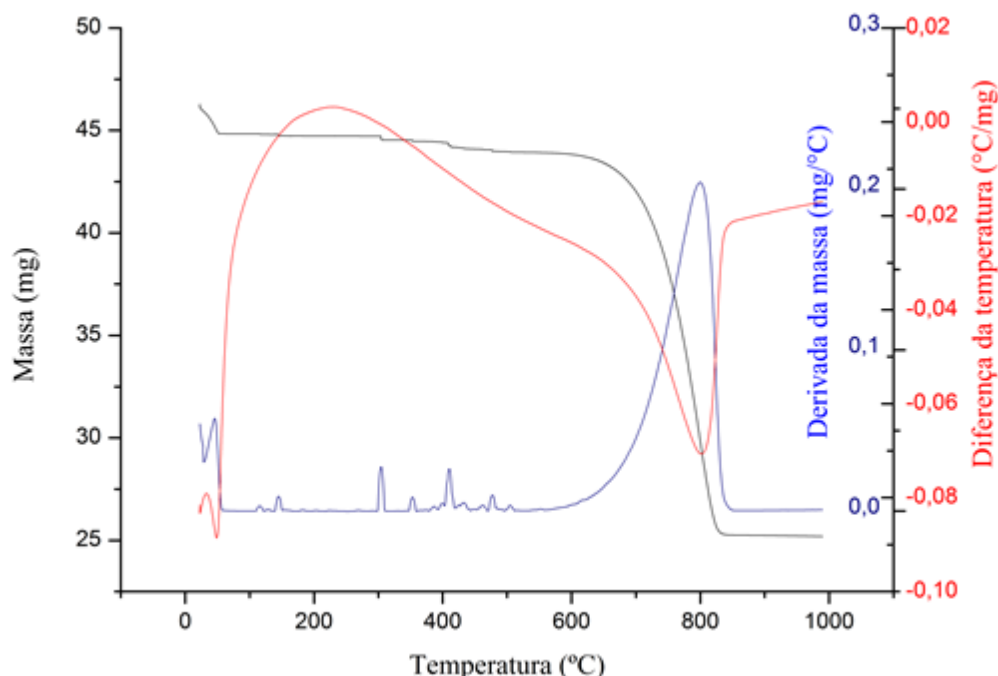


Figura 12: Análise termogravimétrica da dolomita. Curvas TG/DTG/DTA em ar sintético (~25 – 1000 °C).

A primeira etapa de decomposição da dolomita ocorre entre 100 e 200 °C com a perda de água, a segunda etapa se inicia a 300 °C com o início da decomposição da fração de MgCO_3 da dolomita e se estende até 500 °C. Nessa etapa essas espécies de Mg são decompostas liberando CO_2 e formando óxido de magnésio.

Com o aquecimento de 600 - 1000 °C, a decomposição da fração de cálcio em CaO é realizada decompondo por completo as estruturas de CO_3^{2-} , causando um aumento na porosidade na superfície da dolomita. A perda de massa acumulada da amostra durante a análise foi de 54,47%.

Esse estudo demonstra que calcinações realizadas entre 600 e 700 °C são suficientes na decomposição do MgCO_3 , obtendo-se MgO, mas não para a decomposição completa de CaCO_3 . Segundo Ngamcharussrivichai et al.,⁸⁸ a descarbonização do MgCO_3 nas espécies dolomíticas a temperaturas baixas

sugere uma caráter básico relativamente fraco, quando comparado com a basicidade do CaO. Portanto, os sítios básicos responsáveis pela catálise da reação de transesterificação são, principalmente, espécies de oxigênio ligadas aos cátions de Ca, que para se encontrarem nesta forma e necessitam de temperaturas acima de 800 °C. Com base nestes resultados, é evidente que a calcinação a 900 °C produz uma base sólida eficiente para a transesterificação, uma vez que apresenta maior basicidade também, como já abordado.

3.3. Atividade catalítica

Na tentativa de obter um catalisador mais ativo e comparar estudos relacionados ao tema,^{64,72,73,79,82,83,86-88,93} a dolomita foi calcinada a 700 °C, 800 °C e 900 °C por 4 h em mufla e testado em reação de transesterificação em condições padrões descritas na literatura.⁸⁶ As primeiras temperaturas de tratamento já foram reportadas e sabe-se que a quantidade de carbonatos são pequenas nas amostras calcinadas as duas primeira temperaturas.

As taxas de conversão foram decisivas para a escolha do tratamento térmico a ser realizado antes do uso da dolomita como catalisador. A Tabela 10 mostra as taxas de conversão em metil éster utilizando o mineral calcinado a três diferentes temperaturas. As reações foram realizadas em 1h, 100 °C, razão molar 1:6 (m/m) e agitação constante.

Tabela 10: Taxas de conversão de metil éster com dolomitas calcinadas a diferentes temperaturas.

Temperatura de calcinação (°C)	Taxas de conversão de metil éster (%)
700	28
800	78
900	94

Os valores apresentados na Tabela acima estão coerentes com os valores de basicidade apresentados anteriormente na Tabela 9. Sendo assim,

a dolomita calcinada a 900 °C foi adotada como catalisador padrão, pois apresentou maior taxa de conversão e maior basicidade. Sendo assim, pode-se afirmar que a atividade do catalisador está diretamente relacionada a basicidade do catalisador.

Adotando o catalisador que apresentou melhor resultado, a dolomita calcinada a 900 °C, quatro reações sequentes foram realizadas. Duas reações usando metanol, variando a porcentagem de catalisador utilizado, 2 e 5% (m/m), e duas reações utilizando etanol, também variando a porcentagem de catalisador em relação à quantidade de óleo.

As reações de transesterificação forem submetidas aos seguintes parâmetros: 100 °C e agitação constante por 1 h. Após a reação, determinou-se a taxa de conversão em ésteres etílicos e metílicos. As taxas de conversão estão representadas na Tabela 11.

Tabela 11: Taxa de conversão utilizando dolomita calcinada a 900 °C como catalisador.

Reação	Fonte Alcóolica	Razão molar (óleo/álcool)	Quantidade de Catalisador (%) (m/m)	Taxa de Conversão (%)
1	Metanol	1:6	2	96,0
2	Metanol	1:6	5	90,7
3	Etanol	1:6	2	28,9
4	Etanol	1:6	5	45,5

Percebe-se que na reação de transesterificação usando metanol e 2% de catalisador (m/m), obteve a melhor conversão em ésteres. Essa taxa de conversão alcançada está bem próxima à estabelecida pela resolução da ANP,¹⁸ a qual exige um teor de éster igual ou superior a 96,5% para a produção de biodiesel.

A transesterificação convencional apresenta conversões maiores quando se utiliza álcoois de baixa massa molecular, como o metanol e o etanol, que são álcoois de cadeias curtas, o que traz vantagens como: reação rápida com o triglicerídeo, fácil dissolução do catalisador alcalino, além de permitir a

separação simultânea do glicerol, lembrando que etanol apresenta alguns problemas tecnológicos relacionados às operações unitárias em questão.⁹⁴

Sendo assim, quando se utiliza etanol na reação, são necessários maiores cuidados, pois requer um álcool anidro (o etanol apresenta maiores valores de hidratação que o metanol), bem como um óleo com baixo teor de água e AGLs para o que não haja favorecimento da reação de saponificação. Porém, o uso do etanol é estimulado principalmente devido a sua abundância no país.⁴⁰

Normalmente, utiliza-se o metanol como fonte alcóolica nas reações de transesterificação para a produção de biodiesel, devido a suas características físico-químicas (cadeia curta e polaridade) que promovem maiores taxas de conversão.^{51,55}

As principais diferenças entre metanol e etanol são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12: Principais diferenças entre etanol e metanol.⁹⁴

Etanol	Metanol
Derivado de fontes renováveis.	Normalmente derivado de fontes não renováveis.
Produção de etanol no Brasil já é consolidada.	Acesso aos sítios básicos do catalisador é favorecido, aumentando a quantidade de metóxido (espécie ativa na reação) produzido.
Etanol apresenta miscibilidade com o glicerol, dificultando a separação do glicerol.	Fácil separação do glicerol.
Não é tão tóxico como o metanol.	Altamente tóxico e venenoso.
Menor rendimento.	Maior rendimento.

Após os resultados obtidos nas primeiras reações, priorizou-se o uso do metanol como fonte alcoólica nas demais reações de transesterificação e, futuramente serão realizados estudo para a viabilização do uso do etanol. A fim de obter as melhores condições reacionais, vários outros parâmetros foram avaliados.

Primeiramente, variou-se a porcentagem (m/m) do catalisador utilizada na reação. As reações foram realizadas a 100 °C, ainda em mini-reatores de

batelada, sob agitação de 900 rpm por 1 h, razão molar de 1:6 (óleo/metanol) e utilizando 2 g de óleo de fritura. As proporções de catalisador foram escolhidas a partir de trabalhos relacionados ao tema e experimentos realizados anteriormente.^{86,88,97}

A Figura 13 mostra as taxas de conversão de óleo usado para metil éster para as diferentes proporções (m/m) de catalisador para a quantidade de óleo usado.

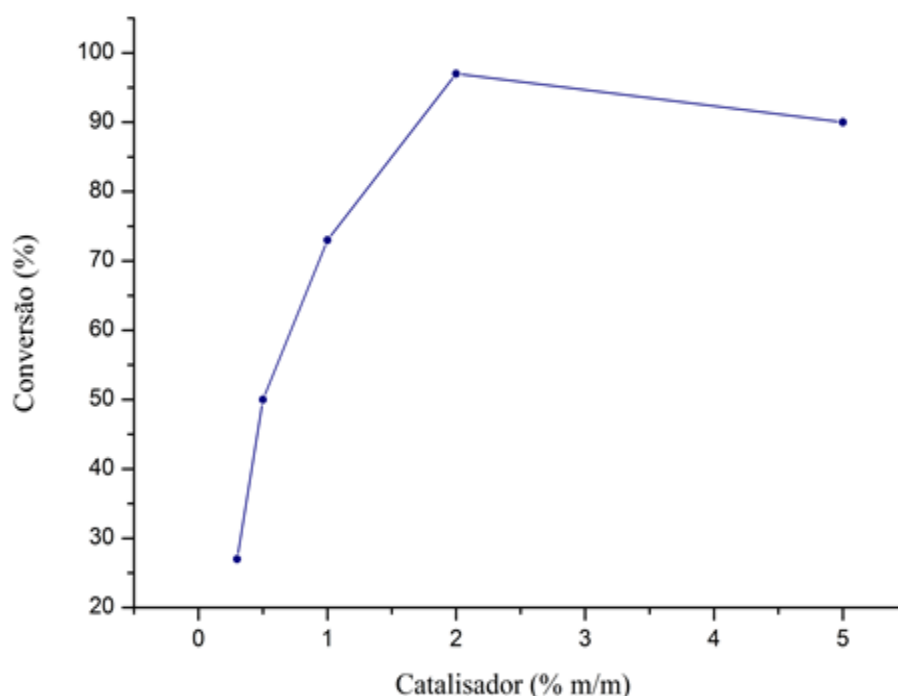


Figura 13: Taxa de conversão do óleo usado a metil éster em diferentes proporções de dolomita (m/m) em 1 h de reação a 100 °C sob agitação contínua de 900 rpm.

Nota-se que a melhor taxa de conversão, 97%, foi observada utilizando 2% de catalisador (m/m) e, portanto, esse será o valor adotado para as demais reações. Na reação utilizando 5% de catalisador, a taxa de conversão se manteve acima dos 90%, porém o biodiesel preparado apresentou uma viscosidade incompatível com o produto desejado e, com o intuito de minimizar

os gastos com a quantidade de catalisador, essa proporção também não será mais usada.

Segundo alguns autores,^{86,88} as taxas de conversão de metil ésters aumentam com o acréscimo de catalisador utilizado, segundo Ilgen et al.,⁸⁶ a que variou a porcentagem de catalisador entre 0,5-6% (m/m), não observou um aumento significativo após a quantidade de catalisador ultrapassar 1,5%, apresentando taxa de conversão próxima a 92%. Ao contrário de Ngamcharussrivichai et al.,⁸⁸ que afirmam obter conversões superiores a 96,5% somente com a utilização de 6% (m/m) de catalisador em relação ao óleo, a taxa de 97% de conversão foi atingida com 2% de catalisador em relação ao óleo (m/m) e o aumento dessa porcentagem pode afetar o rendimento, conforme mostrou a Figura 13.

Em seguida, a próxima condição reacional variada foi a temperatura. Esse parâmetro tem relação direta com a velocidade e conversão a metil éster. Nas reações anteriormente propostas, adotou-se a temperatura de 100 °C, dessa forma propôs-se a redução da mesma para 80, 60 e 40 °C. Estudos reportados por Ilgen et al.,⁸⁶ indicam a temperatura ideal de reação como a sendo a temperatura de refluxo do metanol (67,5 °C) e as taxas de conversão obtidas variam entre 87-92% em semelhante condições racionais utilizadas para o estudo.

As demais condições reacionais foram mantidas, ou seja, razão molar de 1:6 (óleo:metanol), agitação de 900 rpm por 1 h e 2% m/m de catalisador. Os valores de conversão a ésteres nas condições acima e em temperaturas variadas são mostradas na Figura 14.

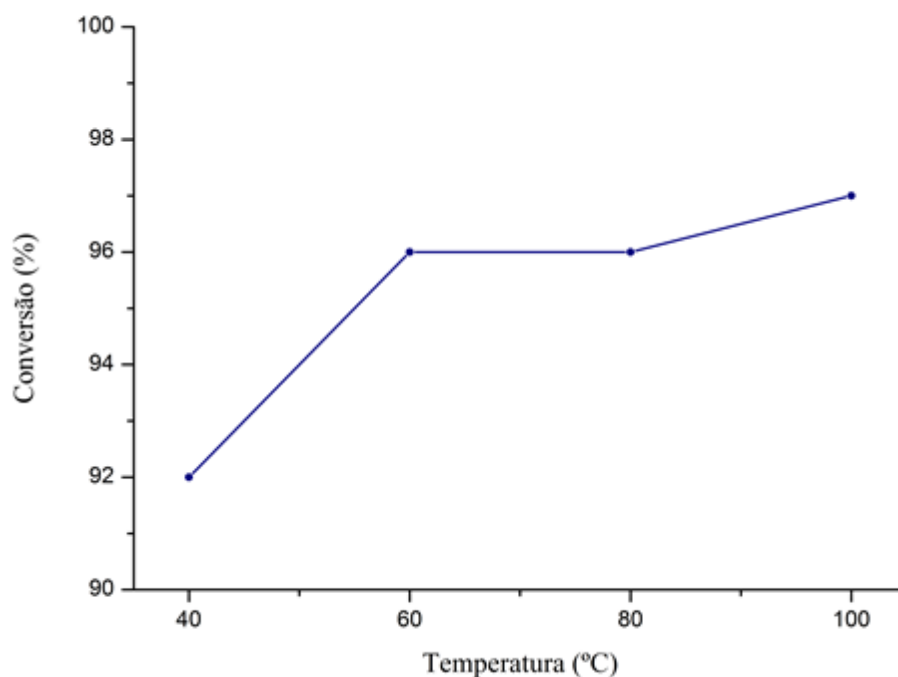


Figura 14: Taxa de conversão do óleo usado em metil éster utilizando 2% de dolomita (m/m), 1 h de reação em temperaturas variadas e razão molar 1:6 (óleo:álcool) em agitação contínua de 900 rpm.

Como mostra a Figura 14, as taxas de conversão ficaram próximas nas diferentes temperaturas testadas. Seguindo o mesmo critério usado na escolha da melhor proporção de catalisador, deseja-se sempre reduzir os custos de produção, mantendo as taxas de conversão de ésteres próximas a 96,5%.¹⁸ Sendo assim, a temperatura reacional de 60 °C foi adotada para as demais reações, pois mesmo possuindo uma conversão menor que a apresentada a temperatura de 100 °C, a mesma ainda continua nos padrões aceitáveis pela ANP.

A razão molar de óleo para álcool é um dos parâmetros reacionais mais importantes para a conversão de óleo em ésteres. A razão molar estequiométrica da reação de transesterificação é de 1:3, mas o uso de razões molares maiores se faz necessário para que se promova um deslocamento maior do equilíbrio no sentido dos produtos.⁵¹ Foram propostas as seguintes razões molares para a reação: 1:3; 1:6; 1:15 e 1:30. A Figura 15 apresenta as taxas de conversão de óleo em ésteres variando a razão molar.

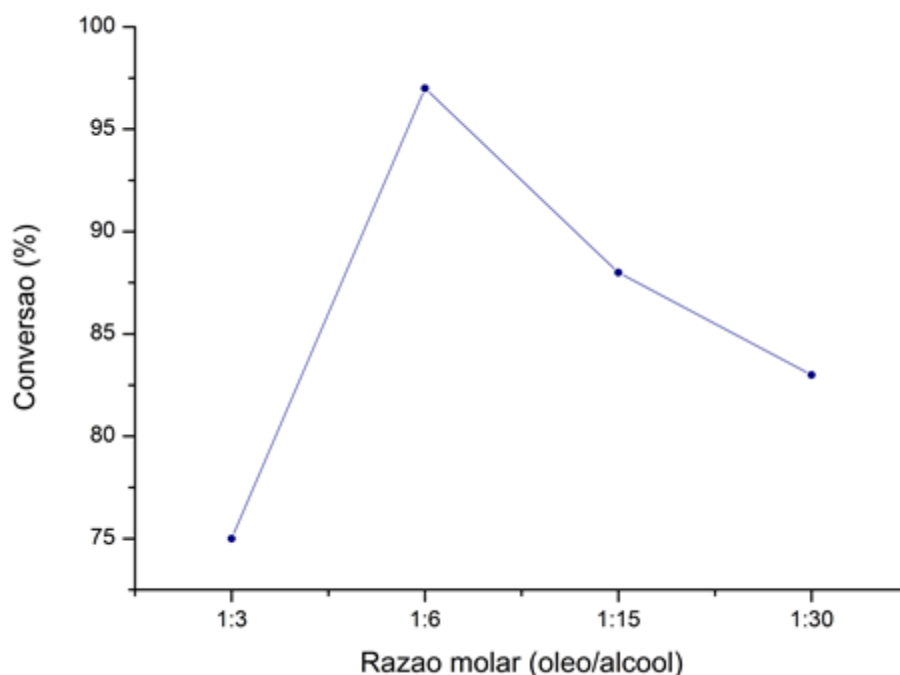


Figura 15: Taxa de conversão do óleo usado em metil éster usando 2% de dolomita (m/m) em 1 h de reação a 60 °C e razões molares óleo/metanol variadas em agitação contínua de 900 rpm.

Conforme esperado, a formação dos produtos foi melhor para razões estequiométricas maiores que a ideal, no entanto, o aumento dessa razão nem sempre é favorável. Um aumento expressivo na razão molar, como a de 1:30 (óleo/metanol) proposta, fez com que ocorresse a diminuição da taxa de conversão de ésteres quando comparado com a razão molar de 1:6, a qual proporcionou uma conversão de 97% e um menor gasto de reagente, quando comparado com os resultados com trabalhos de Ilgen e Ngamcharussrivichai.^{86,88}

Essa diminuição das taxas de conversão quando utilizadas as razões 1:15 e 1:30 podem ser explicadas pela implicação na transferência de massa da superfície do catalisador com relação aos reagentes e uma vez que a transesterificação é reversível, este resultado também pode ser devido a reação reversa entre glicerol e ésteres metílicos.⁸⁸

Segundo Ngamcharussrivichai et al.,⁸⁸ razões molares entre 1:15 e 1:30 (óleo/metanol) resultaram em taxas de conversões entre 66-98%, já com o

aumento da razão molar para 1:50 e 1:70 (óleo/metanol) houve a diminuição do teor de metil éster convertidos.

Por fim, a última variável testada, foi o tempo reacional. Mantendo as melhores condições já observadas, 2% de dolomita (m/m), 60 °C e razão molar de 1:6, a Figura 16 elucida a variação do tempo reacional em relação à conversão em ésteres.

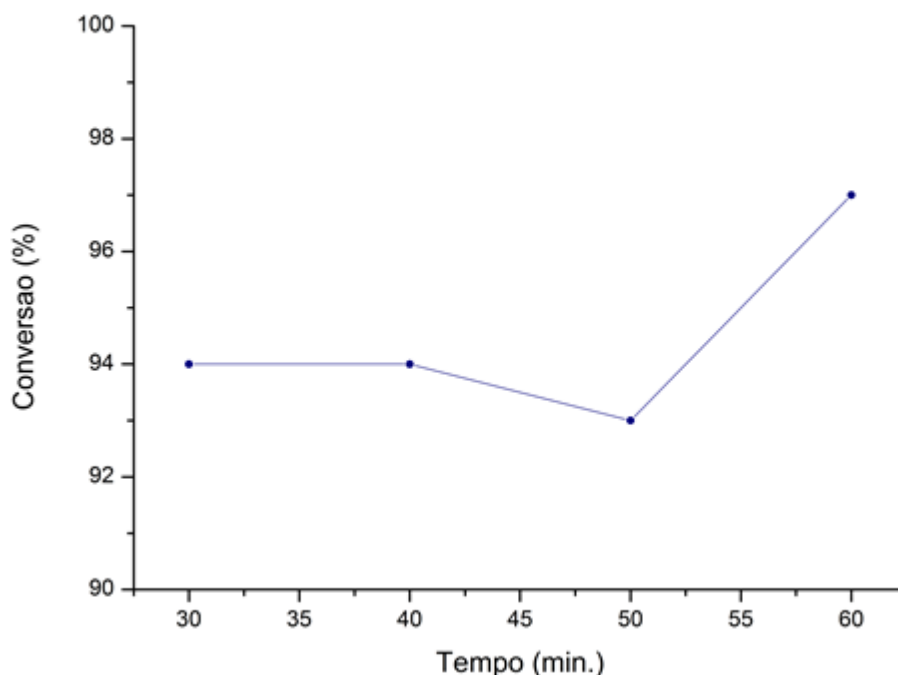


Figura 16. Taxa de conversão do óleo usado em metil éster usando 2% de dolomita (m/m), razão molar de 1:6 (óleo/metanol) a 60 °C, tempos variados de reação sob agitação contínua de 900 rpm.

O tempo de 60 min foi utilizado nas reações anteriores e, conforme mostra a Figura 16, é o tempo necessário para que a taxa de conversão seja superior a 96,5%.¹⁸ De acordo com este resultado, a diminuição desse tempo pode causar uma diminuição das taxas de conversão, prejudicando o bom rendimento da reação. Essa condição foi observada por Ilgen e colaboradores⁸⁶, em reações realizadas a temperatura ambiente até 60 °C, onde os rendimentos permaneceram entre 31-87%, quando utilizados condições semelhantes às utilizadas neste trabalho.

Com o intuito de obter os maiores valores de conversão e buscando um processo mais ambientalmente recomendável, a reutilização do catalisador em reações de transesterificação foi avaliada nas melhores condições reacionais determinadas.

Ilgen e Warren et al.^{80,86} reportam em seu estudos rendimento de até 90% com a dolomita calcinada a temperaturas entre 800-850 °C, quando a reação foi realizada à temperatura de refluxo do metanol, com razões molares variando entre 1:6 – 1:70 (óleo/álcool) e quantidades de catalisador em relação ao óleo variando entre 1,5 - 6% (m/m) após reações de 3 - 6 h.

Quando comparadas as condições expressas na literatura e as evidenciadas neste estudo, há uma redução considerável quanto ao gasto de energia, no custo e o tempo de reação para a produção de biodiesel utilizando como fonte catalítica para a transesterificação a dolomita calcinada proposta nesse trabalho.

Sendo assim, obteve-se os melhores resultados experimentais para a reação de transesterificação em batelada, usando óleo residual de fritura, dolomita mineral calcinada a 900 °C como catalisador, metanol como fonte alcoólica, tempo reacional de 1 h, 2% de catalisador (m/m), temperatura de 60 °C, razão molar 1:6 (óleo/metanol) e agitação contínua de 900 rpm.

A fim de observar a reprodutibilidade dos resultados em maior escala, a reação de transesterificação, antes realizada com 2 g de óleo, foi ampliada para 100 g de óleo residual, observando as proporções reacionais dos demais reagentes. A reação foi realizada em um reator aço inoxidável aquecido a temperaturas entre 60-80 °C, conforme o esquema apresentado anteriormente na Figura 9.

A reação utilizando 100 g de óleo residual atingiu 97% de conversão de metil éster, taxa semelhante quando usado o mini-reator. Com isso foi possível realizar o estudo referente ao reuso do catalisador.

Foram realizados ciclos catalíticos de produção de biodiesel mantendo as proporções reacionais e ativando o catalisador (calcinação de 900 °C por 4 h) após cada ciclo. A Figura 17 traz as taxas de conversão medidas após cada ciclo catalítico.

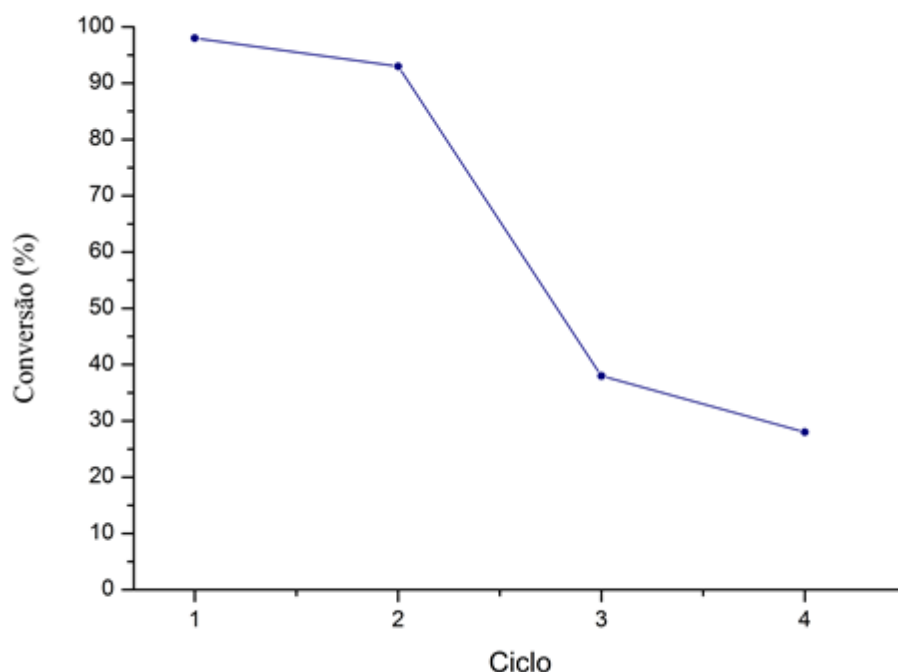


Figura 17: Resultados de taxas de conversão de ésteres em quatro ciclos catalíticos realizados com 2% de catalisador (m/m), razão molar 1:6 (óleo/metanol) em 1 h de reação a 60 °C sob agitação contínua.

Os resultados mostraram que a dolomita apresenta uma alta taxa de conversão nos primeiros ciclos, característica comprovado por Ilgen⁸⁶ e Ngamcharussrivichai.,⁸⁸ e que essa conversão diminui significativamente no terceiro ciclo e, continua reduzindo, provavelmente devido à lixiviação de espécies do catalisador. O quinto ciclo catalítico não foi realizado com a dolomita, pois as taxas de conversão já se mostravam muito baixas.

Corroborando esses dados, logo após cada ciclo reacional, o catalisador foi submetido a novo tratamento térmico a 900 °C por 4 h e uma pequena porcentagem do catalisador foi submetido à adsorção gasosa de CO₂ seguida de análise elementar de CHN, a fim de determinar a basicidade do catalisador ou longo dos ciclos. Os resultados se encontram na Tabela 13.

Tabela 13: Quantidade de CO₂ adsorvida pelo catalisador calcinado após cada ciclo reacional.

Dolomita calcinada 900 °C	Quantidade de CO ₂ adsorvida (mmol/g)
1º ciclo	9,66
2º ciclo	8,17
3º ciclo	11,89

Conforme mostra a tabela acima, a basicidade é reduzida do primeiro para o segundo ciclo, evidenciando a lixiviação de espécies de cálcio. Já no terceiro ciclo a quantidade de CO₂ adsorvida pelo catalisador foi maior, evidenciando uma maior basicidade do catalisador.

Mesmo com um índice de basicidade maior do catalisador após o terceiro ciclo, a taxa de conversão aferida foi baixa. Isso ocorre devido a não disponibilidade de atuação dos sítios catalíticos ocasionada pela perda de espécies de Ca da estrutura cristalina. Segundo Ebiura et al.,⁹⁷ o aumento da formação de metil éster é devido ao aumento do número de sítios básicos ativos e a atividade do catalisador na transesterificação está intimamente relacionada com a quantidade de sítios básicos disponíveis, mas não diretamente relacionadas com a força e quantidade de sítios básicos.^{78,88,96,97}

Como proposto por Tanabe et al.,⁹⁶ os produtos da reação consistem em duas partes: uma produzida nos sítios de alta atividade e outra nos sítios básicos tradicionais. Os sítios de alta atividade são relacionados a espécies de Ca mais básicas, exemplo CaO, que lixivia e/ou são envenenados por H₂O e CO₂. Isso indica a existência de diferentes sítios ativos na superfície do catalisador dolomítico. Ainda segundo Tanabe et al.,⁹⁶ a estrutura da superfície dos óxidos alcalino-terrosos apresenta vários pares de íons de diferentes combinações de números de coordenação, sugerindo a existência de diferentes locais de atividade catalítica.

O MgO apresenta baixas taxas de conversão (13%), sem adição de promotor, nas mesmas condições reacionais.⁴⁸ Taxas maiores de conversão foram observadas a temperaturas mais elevadas, isso implicaria em um aumento nas taxas de conversão de metil ésteres com o uso da dolomita e no aumento no número de ciclos reacionais, porém geraria um gasto energético

maior quando comparado com o preço do catalisador e, assim, o processo se tornaria inviável.

Por análise de FRX/EDX do biodiesel, do glicerol e dos catalisadores após cada ciclo reacional, evidenciou-se a lixiviação de parte de espécies de cálcio provenientes do catalisador. A proporcionalidade de perda de espécies de cálcio é compatível com a diminuição da taxa de conversão dos ésteres, ficando evidente a importância dessas espécies de Ca na catálise da reação de transesterificação de óleo residual. Ainda, ficou evidente a necessidade de reposição de massa de catalisador lixiviado após o 2º ciclo, na tentativa de manter as taxas de conversão elevadas.

Quando comparado com os trabalhos anteriores,^{70-73,79,86,88,91,93} a dolomita calcinada pode ser reutilizada em alguns ciclos catalíticos, porém a contenção da lixiviação do Ca é fundamental para um maior rendimento em relação à vida útil do catalisador. Outro fator importante é a contaminação do biodiesel produzido pela espécie lixiviada o que leva a mais uma etapa de purificação do produto, encarecendo o processo.

Ilgen⁸⁶ e Ngamcharussrivichai et al.,⁸⁸ mesmo reportando a lixiviação do catalisador e a redução considerável das taxas de conversão de metil ésteres ao longo dos ciclos catalíticos em seus trabalhos, sinalizam como positivo o uso da dolomita na reação de transesterificação devido ao seu baixo custo e a disponibilidade abundante do mineral, porém não reportam nenhuma tentativa de contenção dessa perda de Ca.

Na tentativa de conter a lixiviação do catalisador, e a manutenção das altas taxas de conversão apresentadas nos primeiros ciclos, promoveu-se a impregnação de outros metais à estrutura da dolomita.

A técnica usada foi a de impregnação úmida dos metais, Fe, Cu, Ni e Ce.^{17,96} Com essa impregnação, mais quatro catalisadores foram gerados e testados nas melhores condições reacionais propostas para a dolomita. Os novos catalisadores foram nomeados segundo a sua matriz, seguido pela impregnação de Fe₂O₃ (Dolmod) e dos outros três metais, ou seja, (DolmodCu), (DolmodNi) e (DolmodCe).

As análises de FTIR, FRX/EDX e DRX confirmaram a composição e a presença dos metais característicos da dolomita e dos impregnados na estrutura do catalisador, bem com a interação entre os óxidos.

Na Tabela 14 são apresentados os resultados referentes às características texturais dos catalisadores. São comparados os valores de área superficial específica BET (I), a área de microporo (II) e a área de superfície externa (III) dos cinco catalisadores.

Tabela 14: Características texturais dos catalisadores.

	Dolmod	DolmodCu	DolmodNi	DolmodCe
I (m²/g)	1,8	2,1	3,3	0,9
II (m²/g)	2,4	0,9	1,3	0,8
III (m²/g)	0,3	1,2	2,1	0,1

Observa-se que os catalisadores propostos à base da dolomita também possuem uma estrutura macroporosa, e que os valores de área diminuíram consideravelmente se comparados com a matriz, porém essa característica não alterou a ação dos catalisadores na reação de transesterificação usando óleos residuais. A Tabela 15 mostra as taxas de conversão em ésteres utilizando os catalisadores preparados e os padrões adotados para a dolomita.

Tabela 15: Taxa de conversão de ésteres com dolomitas modificadas.

Catalisadores	Quant. de catalisador(m/m)	Tx. de conversão
Dol	2%	95%
	5%	94%
Dolmod	2%	96%
	5%	98%
DolmodCu	2%	58%
	5%	94%
DolmodNi	2%	100%
	5%	86%
DolmodCe	2%	100%
	5%	88%

As análises de metil ésteres produzido mostraram que as conversões observadas para os diferentes catalisadores apresentaram valores bastante satisfatórios, porém não solucionaram o problema referente à lixiviação de espécies de Ca da estrutura dolomítica, comprovada por análise de FRX/EDX

do biocombustível. Outros problemas encontrados nas reações que utilizaram o catalisador DolmodCu, foram lixiviação de espécies de Cu, outro contaminante para o biodiesel,¹⁸ e a baixa taxa de conversão quando utilizado 2% do catalisador.

CONCLUSÃO

4. CONCLUSÃO

Muitos compostos têm sido utilizados como catalisadores heterogêneos para a síntese de biodiesel. Óxidos alcalino-terrosos, em especial o óxido de magnésio (MgO) e o óxido de cálcio (CaO) são potenciais catalisadores heterogêneos básicos para uso em produção de biodiesel em larga escala.

A dolomita é um mineral complexo e bastante abundante composto basicamente por CaCO_3 e MgCO_3 , em diferentes proporções, que evolui ao longo de sua história devido a uma série de reações de dissolução e precipitação que favorecem a porosidade intergranular. Este material tem potencial para uso como catalisador heterogêneo básico na produção de biodiesel, o qual apresentou promissores resultados quando submetido à calcinação à 900 °C, proporcionando uma alteração estrutural do mineral e a formação de um catalisador de óxidos misto de Ca e Mg. Esse tratamento promove um aumento significativo da área superficial e da basicidade do catalisador.

Estas características empregam ao catalisador dolomítico taxas de conversão de metil ésteres superiores a 96,5% na reação de transesterificação utilizando óleo residual e nas condições reacionais apropriadas: razão molar 1:6 (óleo/metanol), 2% de catalisador (m/m), tempo reacional de 1 h e agitação contínua à temperatura de 60 °C.

As conversões em ésteres apresentadas no trabalho se mostram aceitáveis apenas para as rotas metílicas, em função do mecanismo de reação por meio de catálise básica e sua reatividade em função do tamanho de cadeia carbônica. O estudo de sua atividade via rota etílica está em processo de melhoramento das condições experimentais.

A desativação do catalisador dolomítico ocorre por envenenamento causado por componentes no ar, tais como CO_2 e H_2O e devido à lixiviação do Ca no meio reacional, que reduz consideravelmente a atividade do catalisador e acrescenta uma etapa extra de purificação do biodiesel produzido.

Algumas tentativas de conter a lixiviação podem ser realizadas, tais como, impregnações úmidas e secas por diversos compostos, suportes em materiais porosos e outros. Estes serão objetos de estudos futuros para a utilização de catalisadores a base de dolomita na produção de biodiesel via reação de transesterificação.

Atualmente, a produção de biodiesel não é viável economicamente, e são necessárias mais pesquisas e desenvolvimento tecnológico a fim de reduzir custos produtivos. Logo, a busca por novos catalisadores heterogêneos e matérias-primas mais em conta que proporcionem baixo custo de produção e garantam altas taxas de conversão em ésteres visando sistemas ambientalmente mais limpos é de extrema importância para o desenvolvimento de processos viáveis.

O uso da dolomita para a produção de biodiesel propicia uma gama de oportunidades de pesquisa. Há margem para vários estudos que vão desde a variação de condições de calcinação, a tentativa de eliminar a lixiviação do catalisador, até estudos referentes à variação de fontes coletoras do óleo residual e variação de parâmetros reacionais, visando principalmente à manutenção das altas taxas de conversão em ésteres e os processos economicamente e ambientalmente viáveis.

5. REFERÊNCIAS

1. Ma, F.; Hanna, M. A. *Bioresource Technology*, **1999**, 70, 1-15.
2. Meher L. C., Sagar D. V., Naik S. N. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 10, Issue 3, June **2006**, Pages 248-268.
3. Atabani A. E., Silitonga A.S., Badruddin I. A., Mahlia T. M. I., Masjuki H. H., Mekhilef S. *Renewable and Sustainable Energy*. Volume 16, Issue 4, May **2012**, Pages 2070-2093.
4. Maia C. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. **2005**.
5. Garcia C. M. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. **2006**.
6. Polos de Produção de Energia, Alimento e Cidadania: conceito e aplicação em políticas públicas. Ministério do Desenvolvimento Agrário, Núcleo de Estudos Agrários e Desenvolvimento Rural (NEAD). Piracicaba, **2009**.
7. Cortez L. A. B., Lora E. E. S., Gómez E. O. Campinas, SP, Editora da Unicamp, **2008**.
8. Biocombustíveis no Brasil. Realidade e Perspectivas. Ministério de Relações Exteriores. **2007**.
9. JANK M. J., Kutas G., Amaral L. F. *The German Marshall Fund of the United States*. **2007**. 28p.
10. Delatorre A. B., Rodrigues P. M., Aguiar C. J., Andrade V. V., Arêdes A., Perez V. H. *Perspectivas online*. Volume 1, número 1, **2011**.
11. Oh P. P., Lau H. L. N., Chen J., Chong M. F., Choo Y. M. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 16, Issue 7, September **2012**, Pages 5131–5145
12. Helwani Z., Othman M. R., Aziz N., Fernando W. J. N., Kim J. *Fuel Processing Technology*, **2009**, Pages 1502-1514.
13. Pousa G. P. A. G., André L.F. Santos, Paulo A.Z. Suarez. *Energy Policy*, Volume 35, Issue 11, November 2007, Pages 5393-5398.
14. Padula, A. D.; Plá, J. A.; Benedetti, O.; Rathman, R.; Silva, L. P. II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha, **2005**.
15. Neto, P.R.C; Rossi, L.F.S; Zagonel, G.F. *Química Nova*, 23(4), **2000**.
16. Hoekmana S. K., Brocha A., Robbinsa C., Cenicerosa E., Natarajan M. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, **2012**, 143–169.
17. Ghesti, G. F. Tese e Doutorado. Universidade de Brasília. Brasília, **2009**.
18. Resolução ANP nº14 de 11 de maio de **2012**, D.O.U. 18/05/2012.
19. Aransiola E.F., Ojumu T.V., Oyekola O.O., Madzimbamuto T.F., Ikhu-Omoregbe D.I.O. *Biomass and bioenergy* (**2013**) 1 e 22. *Reviews* 16 (2012) 2070– 2093.

20. Santacesaria E., Vicente G. M., Serio M. D., Tesser R. *Catalysis Today*, 195, **2012**, 2-13.
21. Bergmann J. C., Tupinambá D. D., Costa O. Y. A., Almeida J. R. M., Barreto C. C., Quirino B. F. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 21, May **2013**, Pages 411–420
22. Knothe G., Krah J., Gerpen J. V., Ramos L. P. Editora Blucher. São Paulo. 2006.
23. Garcez C. A. G.; Vianna J. N. S. *Energy*, 34, **2009**, 645–654.
24. Padula A. D., Santos M. S., Ferreira L., Borenstein D. *Energy Policy*, 44, **2012**, 395–405.
25. Castanheira É. G., Grisoli R., Freire F., Pecora V., Coelho S. T. *Energy Policy*, Volume 65, February **2014**, Pages 680-691.
26. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. D.O.U. 14/01/2005.
27. Resolução N° 3, do MDA, de 11 de setembro de 2006. D.O.U. 13/09/2006.
28. Resolução N°49, de 16 de novembro de 2004. D.O.U. 29/11/2004.
29. Cartilha do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) - inclusão social e desenvolvimento territorial. Ministério do Desenvolvimento Agrário. MDA. **2010**.
30. Decreto N° 5.297, de 6 de dezembro de 2004. D.O.U. 7/12/2004.
31. Decreto N° 6.458, de 14 de maio de 2008. D.O.U. 15/05/2008.
32. Y Zhang, M.A Dubé, D.D McLean, M Kates. **2003**, Pages 1-16, Pages 229-240.
33. Castellaneli, C.; Mello, C. I.; Ruppenthal, J. E; Hoffmann, R. I Encontro de Sustentabilidade em Projeto do Vale do Itajaí, **2007**.
34. Neto, P.R.C; Rossi, L.F.S; Zagonel, G.F.; Ramos, L.P. Departamento de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná (CEFET-PR), Curitiba, Paraná, Brasil; **1999**.
35. Morás, P. L; Silva, J. D. 25º Congresso Brasileiro De Engenharia Sanitária E Ambiental, **2009**, Recife.
36. Ghesti G. F., Rodrigues J. P., Aguiar J. S. S., Macedo J. L., Gaio L. M., Silva J. S. *Revista PARTICIPAÇÃO*. nº19, **2011**.
37. Enweremadu C. C., Mbarawa M. M. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, **2009**, 2205-2224.
38. Math M. C., Kumar S. P., Chetty S. V. *Energy for Sustainable Development*, 14, **2010**, 339-345.
39. Talebian-Kiakalaieh A., Amin N. A. S., Mazaheri H. *Applied Energy*, 104, **2013**, 683-710.
40. Diya'uddeen B. H., Aziz A. R. A., Daud W. M. A. W., Chakrabarti M. H. *Process Safety and Environmental Protection* 90, **2012**, 164-179.
41. Goering C. E., Schwab A. W., Daugherty M. J., Pryde E. H., Heakin A. J. *Trans ASAE* **1982**, 85, 1472–83.

42. Home Page da Companhia de Água e Abastecimento de Brasília. <http://www.caesb.df.gov.br/projeto-bigua.html>. (acessado em Jan 2011).
43. Home Page do Programa ECOLIMP: Coleta e Reciclagem de Óleo de Fritura Usado. <http://www.ecolimpdf.com.br> (acessado em: Jun 2013).
44. Home Page do Programa Recóleo: Coleta e reciclagem de óleo usado. 2009. <http://www.recoleo.com.br/discuss.htm>. (acessado em: Set 2011).
45. Gaio, L. M; Silva, J. S; Rodrigues, J. P; Ghesti, G. F. 2º Encontro De Ciência E Tecnologia, **2010**, Gama-DF.
46. Hoekman S. K., Broch A., Robbins C., Cenicerros E., Natarajan M. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 16, Issue 1, January **2012**, Pages 143-169.
47. Sharma Y. C., Singh B., Upadhyay S. N. Fuel, Volume 87, Issue 12, September **2008**, Pages 2355-237.
48. Oliveira E. M. S. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília. **2006**.
49. Zhang W. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 16, Issue 8, October **2012**, Pages 6048-6058.
50. Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Sarbio. Química Nova, vol. 28, n. 1, **2005**, p. 19-23.
51. Geris, R.; Santos, N. A.; Amaral, B. A.; Maia, I. S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M. Química Nova, v. 30, nº 5, **2007**, p. 1369-1373.
52. Mittelbach, M. BioresoureTechnology, n. 56, **1996**, p. 7-11.
53. Kawashima A., Matsubara K., Honda K. Bioresource Technology, Volume 99, Issue 9, June **2008**, Pages 3439-3443.
54. Abebe K. Endalew, Yohannes Kiros, Rolando Zanzi. Biomass and Bioenergy, Volume 35, Issue 9, October **2011**, Pages 3787-3809.
55. Chouhan A. P. S., Sarma A. K. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 15, Issue 9, December **2011**, Pages 4378-4399.
56. Atkins P., Jones L. 3ª Edição. Editora Bookman, **2006**.
57. RUSSEL, J. B. São Paulo: Makron Books. **1994**.
58. Rozenberg I. M. Editora Edgard Blucher. São Paulo, **2002**.
59. Piet W.N.M. Van Leeuwen. **2004**.
60. Tariq M., Ali S., Khalid N. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 16, Issue 8, October **2012**, Pages 6303-6316.
61. Guesti, G. F.; Macedo, J. L.; Cavalcanti, Parente, V. C. I.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. Applied Catalysis A: General, vol. 355, **2009**, p. 139-147.
62. Dimian, A. C.; Srokol, S. W.; Mittelmeijer-Hazeleger, M. C; Rothenberg, G. Topics in Catalysis, v 53, nº 15-18, **2010**, p. 1197-1201.
63. Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F; Ramos, L. P. Química Nova, v. 34, nº 3, **2011**, p. 477-486.

64. Santos A. F. X. G. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa. Novembro **2007**.
65. Nishimura S. John Wiley & Sons, Inc. Canada. **2001**.
66. Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J. Second, Completely Revised and Enlarged Edition. Volume 1, Germany, **2008**.
67. Chester A. W., Derouane E. G. Springer Science. **2009**.
68. Matto, F. C. G., Souza, J. A. S., Cotrim, A. B. A., Macedo, J. L.; Dias, J. A., Dias, S. C. L., Guesti, G. F. Applied Catalysis, v. 423-424, **2012**, p. 1-6.
69. Bernardo J. R. M. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Lisboa. **2010**.
70. Boro J., Deka D., Thakur A. J. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16, **2012**, 904– 910.
71. Wen Z, Yu X, Tu S, Yan J, Dahlquist E. Bioresource Technology 101, **2010**, 9570–6.
72. Taufiq-Yap YH, Lee HV, Hussein MZ, Yunus R. Biomass Bioenergy, 35, **2011**, 827–34.
73. Liu X., Piao X., Wang Y., Zhu S. Energy Fuels, 22, **2008**, 1313–7.
74. Li X., Lu G., Guo Y., Guo Y., Wang Y., Zhang Z. Catalysis Communications, 8, **2007**, 1969–72.
75. Xie W., Yang Z., Chun H. Industrial and Engineering Chemistry Research, 46, **2007**, 7942-9.
76. Xie W., Huang X. Catalysis Letters, 107, 1–2, **2005**, 53-9.
77. Akbar E., Binitha N., Yaakob Z., Kamarudin K. S., Salimon J. Green Chemistry, 11, **2009**, 1862–6.
78. Kouzu M., Hidaka J. Fuel 93, **2012**, 1–12.
79. Dias J. M., Alvim-Ferraz M. C. M., Almeida M. F., Díaz J. D. M., Polo M. S., Utrilla J. R. Energy Conversion and Management 65, **2013**, 647–653.
80. Warren J. Earth-Science Reviews 52, **2000**, 1-81.
81. Home Page Mineral Data Publishing. <http://www.handbookofminealogy.org>. (acessado em Out de 2013).
82. Díaz-Hernández J. L., Sánchez-Navas A., Reyes E. Chemical Geology, 347, **2013**, 20–33.
83. Titiloye J. O., Leeuw N. H., Parker S. C. Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 62, Issue 15, August **1998**, Pages 2637-2641.
84. Ji J., Ge Y., Balsam W., Damuth J. E., Chen J. Marine Geology 258, **2009**, 60-68.
85. Paqunrrn J., Rnnorn R. J. American Mineralogist, Volume 75, **1990**, pages 1151-1158.
86. Ilgen O. Fuel Processing Technology 92, **2011**, 452–455.
87. Kristof-Mako E., Juhasz A.Z. Thermochemica Acta 342, **1999**, 105±114.

88. Ngamcharussrivichai C., Nunthasanti P., Tanachai S., Bunyakiat K. Fuel Processing Technology 91, **2010**, 1409–1415.
89. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, NBR 11115 – Norma.
90. Macedo, J.L.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, **2003**.
91. Wu H., Zhang J., Wei Q., Zheng J., Zhang J. Fuel Processing Technology 109, **2013**, 13–18.
92. O'Neill R. E., Vanoye L., Bellefon C. D. Environmental 144, **2014**, 46– 56.
93. Liu X., Piao X., Wang Y., Zhu S., He H. Fuel 87, **2008**, 1076–1082.
94. Batista T. N., Maynart M. C., Suffredini H. B. Universidade Federal do ABC, Santo André, SP, Brasil.
95. Ghesti, G. F. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília. Brasília, **2006**.
96. Tanabe K., Misono M., Ono Y., Hattori H. Editors: B. Delmon and J. T. Yates Vol. 51. Elsevier Science Publishers B.V. **1989**.
97. Ebiura T., Echizen T., Ishikawa A., Murai K., Baba T.. Catal. A 283, **2005**, 111–116.

ANEXOS